Über die Elektrolyse der Esterkaliumsalze der Homophtalsäure mit fettsauren Salzen.

OTTO KURZ.

Über die Elektrolyse der Esterkaliumsalze der Homophtalsäure mit fettsauren Salzen.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Otto Kurz
aus **Müllheim** i. Baden.

Referent:
Prof. Dr. Johann Hofer.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 19. Dezember 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1914.

Meinen Eltern!

Die Untersuchungen wurden im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr Hofer, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit entstanden ist, spreche ich für die liebenswürdige Unterstützung meinen besonderen Dank aus.

Einleitung.

Die Kaliumsalze organischer Säuren können nach ihrem Verhalten bei der Elektrolyse in zwei Gruppen geschieden werden, nämlich in solche, deren Anion nach der Entladung Kohlendioxyd abspaltet und elektrosynthetische Produkte oder andere, einfache Körper liefert und in eine Gruppe von Salzen, welche ohne Abspaltung von Kohlendioxyd nur Säuren regenerieren, elektrosynthetische Verbindungen also nicht ergeben.

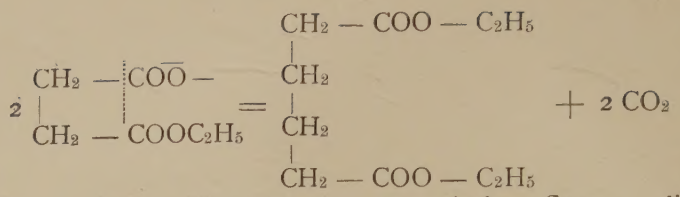
Der ersten Gruppe gehören im grossen und ganzen die Salze aliphatischer Säuren an. Unter gewissen Bedingungen verhalten sich in gleicher Weise auch solche aromatische Säuren, deren Carboxyl sich in einer Seitenkette befindet.

Die andere Gruppe wird hauptsächlich von den rein aromatischen Säuren gebildet, deren Carboxyl direkt am Benzolkern sitzt.

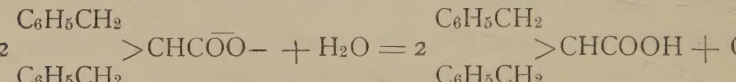
Zu den elektrosynthetisch reagierenden zählen in erster Linie sowohl einbasische als auch mehrbasische, aliphatische Säuren mit nur einem elektrolytisch wirksamen Carboxyl; ihr gemeinsames Merkmal ist die Abspaltung von Kohlensäure aus den Anionen und das Zusammentreten der Reste zu neuen Körpern, eine Reaktion, die stets nach dem Schema der Aethanbildung (Kolbe, A. 69. 279) durch Elektrolyse von Kaliumacetat verläuft:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} COO- \\ COO- \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Aus den Estersalzen zweibasischer Säuren entstehen in gleicher Weise Ester homologer zweibasischer Säuren, (Brown und Walker A. 261. 107; 274. 41) wie Di-Aethylester der Adipinsäure aus dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure:



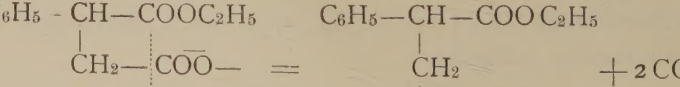
Der einfachste Vertreter der aromatischen Säuren, die Benzoësäure, zeigt dagegen bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes ein ganz anderes Verhalten; ihr Anion erleidet nach der Entladung keinen Zerfall, sondern wirkt auf Wasser ein und bildet Säure zurück unter Sauerstoffentwicklung. In dieser Weise reagieren auch einbasische, aromatische Säuren, deren Carboxyl in einer Seitenkette sitzt und Hauser (Dissertation, München 1901) konnte aus dem dibenzylessigsauren Kalium nur Dibenzylessigsäure erhalten:



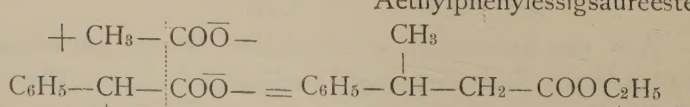
Selbst die Estersalze zweibasischer, aromatischer Säuren mit den Carboxylgruppen in den Seitenketten verhalten sich so bei der Elektrolyse und ergeben, wie Brown und Walker gefunden haben, keine elektrosynthetischen Körper.

Erst die Elektrolyse der Salze dieser Säuren im Gemisch mit fettsauren Salzen nach der v. Miller und Hofer'schen Methode (B. 28. 2427) lieferte in manchen Fällen synthetische Produkte.

So gelangte Waldenberger, von den Estersalzen der Phenylbernsteinsäure und essigsaurem Kalium ausgehend, (Dissertation, Basel 1901) zu synthetischen Körpern, deren Entstehung durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:

I 

Aethylphenylessigsäureester.

II. 

β-Methylhydrozimmtsäureester.

Bei einem zweiten Beispiel, dem Estersalz der Benzylmalonsäure, erhielt Hauser nach der v. Miller und Hofer'schen Methode nicht nur die synthetischen Produkte im Sinne der Anlagerung der Methylgruppe, sondern es gelang ihm überraschender Weise auch die Synthese des Dibenzylbernsteinsäureesters nach der Brown-Walker'schen Reaktion:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-CH< \\ C_6H_5-CH_2-CH< \end{matrix} \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COO- \\ COO- \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-CH_2-CH-COO\,C_2H_5 \\ | \qquad\qquad +2\,CO_2 \\ C_6H_5-CH_2-CH-COO\,C_2H_5 \end{matrix}$$

Dibenzylbernsteinsäureester.

Da dieser Körper bei der Elektrolyse des Estersalzes der Benzylmalonsäure für sich nicht entsteht, so muss dem Kaliumacetat und auch andern fettsauren Salzen eine gewisse elektrosynthesenbegünstigende Eigenschaft zugesprochen werden.

Die v. Miller und Hofer'sche Reaktion tritt jedoch nur bei solchen aromatischen Säuren ein, deren elektrolytisch wirksames Carboxyl nicht direkt am Ring, sondern an einer Seitenkette gebunden ist.

Denn als Stumpf (Dissertation, München 1910) das Estersalz der Phtalsäure mit essigsaurem Kalium elektrolysierte, erhielt er keine synthetischen Produkte; es wurde lediglich Estersäure regeneriert, d. h. Abspaltung von Kohlensäure tritt nicht ein.

Wesentlich anders verhalten sich hydrierte Phtalsäuren. Diese spalten Kohlendioxyd aus dem Anion ab; sie haben also den Charakter der rein aromatischen Säuren vollkommen verloren und stellen sich im elektrolytischen Verhalten den aliphatischen Säuren an die Seite.

Bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der $\Delta_{2,6}$ Dihydrophtalsäure im Gemisch mit Kaliumacetat konnte Stumpf allerdings synthetische Produkte nicht erhalten; es trat vielmehr nur die Bildung von Hydrobenzoësäure und Benzoësäure ein.

Stumpf erklärt diesen Vorgang durch die Annahme, dass infolge der Kohlensäureabspaltung aus dem Anion das

Gleichgewicht des Komplexes gestört wird, wodurch eines der angelagerten Wasserstoffatome die freigewordene Bindung absättigt. Das zweite, durch diesen Vorgang ebenfalls in Freiheit gesetzte Wasserstoff tritt bei einem anderen Anion nach Abspaltung der Kohlensäure sofort an deren Stelle in den Kern ein, sodass aus dem ersten Anion eine ungesättigte Säure, aus dem zweiten eine gesättigte Säure entstehen muss nach der Gleichung:

$$2\,H_2C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COO- \end{matrix} = H_2C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5COOC_2H_5 + 2\,CO_2$$

Bei der grossen Beweglichkeit der Wasserstoffatome wird natürlich dieser Vorgang schneller eintreten als die Absättigung der frei werdenden Valenzen durch die Methylgruppe.

Dagegen gelang es Pohl (Dissertation, München 1911) bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Δ_1 Tetrahydroterephtalsäure mit essigsaurem Kalium das normale synthetische Produkt darzustellen.

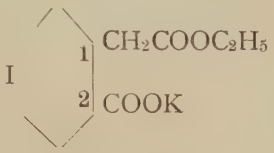
Allerdings zeigte die Δ_1 Tetrahydroterephtalsäure bei Anwendung des molekularen Mischungsverhältnisses von Estersalz zu Acetat wie 1 : 3 auch das gleiche Verhalten wie die Dihydrosäure; es bildete sich Tetrahydrobenzoësäure und Dihydrobenzoësäure. Ist jedoch das Verhältnis von Estersalz zu Acetat wie 1 : 10, so beteiligt sich das Acetat direkt an der Synthese und es entsteht Tetrahydrotoluylsäureester.

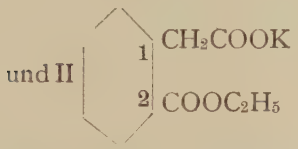
Das Zustandekommen der Synthese erklärt sich durch die bedeutende Vermehrung der durch den Strom abgeschiedenen Methylgruppen gegenüber den nur in geringer Menge auftretenden Anionen des Estersalzes, sodass eine Absättigung der frei werdenden Valenzen durch Methyl in diesem Falle eher stattfinden kann.

Es war nun interessant, das Verhalten einer weiteren, ähnlichen, aromatischen Dicarbonsäure bei der Elektrolyse zu studieren. Als geeignetes Objekt bot sich die Homophtalsäure dar.

Diese kann als Phtalsäure aufgefasst werden, deren eines Carboxyl jedoch nicht direkt am Kern sitzt, sondern durch

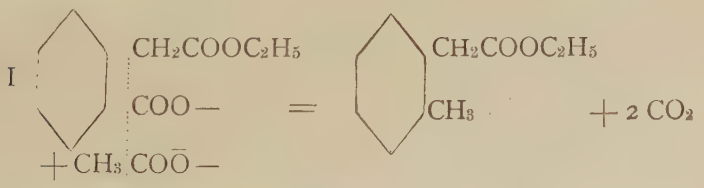
eine Methylgruppe von ihm getrennt wird. Demnach sind bei der Homophtalsäure zwei Estersalze möglich, die beide hergestellt werden können:





Der Einfachheit halber bezeichne ich sie im folgenden mit Estersalz I und Estersalz II.

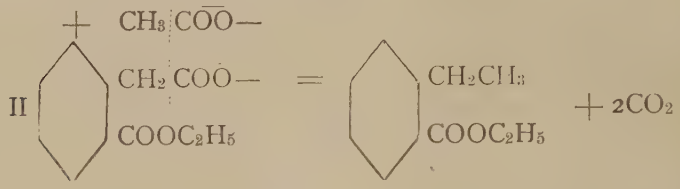
Wenn Elektrosynthese erfolgt, so müsste nach der Theorie bei der Elektrolyse des Estersalzes I mit essigsaurem Kalium der Aethylester der Alphaxylylsäure entstehen, wie aus der Gleichung ersichtlich ist:



Der Verlauf der Elektrolyse zeigte jedoch, dass ein synthetisches Produkt nicht entstanden war. Auch wiesen die Gasanalysen, die wichtige Aufschlüsse über die elektrolytischen Reaktionen geben, einen, im Vergleich mit früheren Beobachtungen elektrosynthetischer Vorgänge, viel zu geringen Aethangehalt auf. Allerdings könnte der Ueberschuss der Kohlensäure zu der Annahme führen, dass diese zum Teil durch Abspaltung der aktiven Carboxylgruppe des Estersalzes gebildet wurde. Dagegen aber spricht das Auftreten des Sauerstoffs in grossen Mengen und es liegt näher, die Bildung der überschüssigen Kohlensäure als eine Folge weitgehender, anodischer Oxydation bis zur Verbrennung zu betrachten, wofür

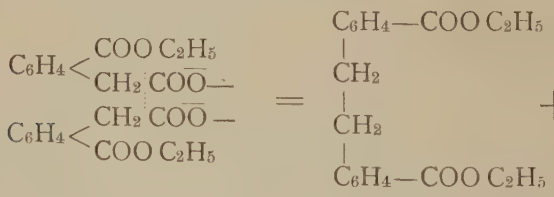
ein weiterer Beweis in dem Vorhandensein beträchtlicher Anteile Kohlenoxyd und ungesättigter Kohlenwasserstoffe in den elektrolytischen Gasen gefunden werden kann.

Das Estersalz II jedoch liefert mit Kaliumacetat den nach der Theorie erwarteten Ester der Aethylbenzoësäure:



Die Ausbeuten an diesem Körper waren aber nicht besonders gut, was seinen Grund darin hat, dass der Elektrolyt zu stark verdünnt werden musste, um Ausscheidung des Estersalzes aus der konzentrierten Lösung des Gemisches mit Kaliumacetat zu vermeiden. Dadurch wurde aber ein für das Zustandekommen synthetischer Reaktionen ungünstiges Konzentrationsverhältnis (1 : 1,33 statt 1,5 : 1) hergestellt.

Der nach der Brown-Walker'schen Reaktion erwartete Dibenzyl-o-dicarbonsäurediaethylester, welcher nach der folgenden Gleichung sich bilden könnte,



entstand dabei jedoch nicht.

Eine Elektrolyse des Estersalzes II für sich führte ebensowenig zur Gewinnung dieses Dicarbonsäureesters. Vielmehr reagierte es wie bei den schon bekannten Fällen der Estersalze aromatischer Säuren unter Regeneration von Estersäure.

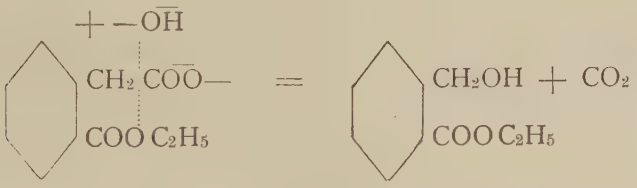
Die beiden Estersalze zeigten demnach ein Verhalten, wie es vorauszusehen war; vor allen Dingen ist wichtig, dass auch hier das Estersalz, welches die freie Carboxylgruppe am Benzolkern hat, keine Kohlensäure abspaltet.

Nach den bei der Elektrolyse der Phtalsäuren gesammelten Erfahrungen konnte die Abspaltung des Carboxyls nach erfolgter Hydrierung bewirkt werden. Es lag daher nahe, die Estersalze einer hydrierten Homophtalsäure zu elektrolysieren.

Diese beabsichtigten elektrolytischen Versuche mussten indessen unterbleiben, da es mir mit den angewendeten Methoden nicht gelang, die Homophtalsäure zu hydrieren. Die Methoden von Astié, welche bei der Reduktion der Phtalsäuren ohne Schwierigkeit zu guten Ausbeuten führen, versagen bei ihrer Uebertragung auf die Homophtalsäure vollständig.

Da das Estersalz II mit Kaliumacetat das gewünschte synthetische Produkt geliefert hatte, so war zu erwarten, dass auch bei Anwendung anderer fettsaurer Salze die entsprechenden Alkylbenzoësäuren entstünden. Ich stellte daher weitere Versuche mit diesem Estersalz unter Zugabe von isovaleriansaurem Kalium an. Gerade dieses Salz hat sich bei früheren Elektrolysen für die Synthese bewährt, worüber v. Sasinowski (Diss. München 1911) nähere Mitteilungen macht.

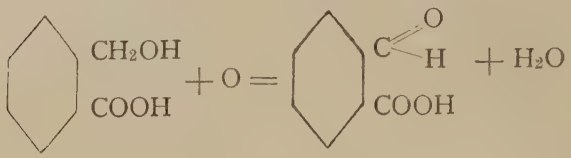
Da dieser Versuch mit einer konzentrierteren Lösung ausgeführt werden konnte, so war ausser dem synthetischen Produkt nach der v. Miller, und Hofer'schen Reaktion, — Isamylbenzoësäureäthylester — auch die Entstehung des noch nicht erhaltenen Esters der Dibenzyl-o-dicarbonsäure nicht aussichtslos. Hingegen zeigten die Untersuchungen der Elektrolysenprodukte, dass weder die eine noch die andere Synthese zu Stande kam. Vielmehr verlief der elektrolytische Vorgang im Sinne der Hofer-Moest'schen Reaktion unter Alkoholbildung nach der Gleichung:



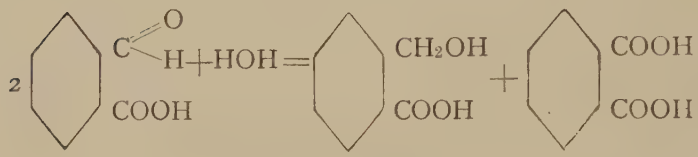
o-Oxymethylbenzoësäureaethylester.

Ausserdem war aber noch eine zweite Säure entstanden, Phtalsäure. Diese konnte jedoch nur sekundär durch Oxy-

dation der ersteren gebildet worden sein, vielleicht in der Weise, dass zuerst der Aldehyd entstand, welcher dann durch Alkali in Alkohol und Säure gespalten wurde:



Aldehyd



Alkohol Säure

Das isovaleriansaure Kalium verhielt sich also merkwürdigerweise ganz anders als das Acetat, indem es an der Entstehung der Elektrolysenprodukte selbst keinen Anteil nahm, sondern vielmehr einen Vorgang herbeiführte, der in dem Zusammentreten des elektrolytischen Restes des Estersalzes mit Hydroxylgruppen besteht. Es ist anzunehmen, dass das gleiche Produkt auch bei der Elektrolyse mit Kaliumacetat entstehen kann, es scheint aber, dass dazu eine ganz bestimmte Konzentration der Hydroxylionen gehört, die gerade bei dem stärker hydrolisierten isovaleriansauren Kalium vorhanden sein dürfte.

Die Wirkung der Hydroxylionen ist in diesem Falle eine so ausserordentliche, dass dadurch sogar der elektrosynthetische Vorgang vollkommen verhindert wird. Es ist dies die erste Beobachtung, die bisher auf dem Gebiete der organischen Elektrosynthesen gemacht wurde.

Experimenteller Teil.

Homophtalsäure, Ester und Estersalze.

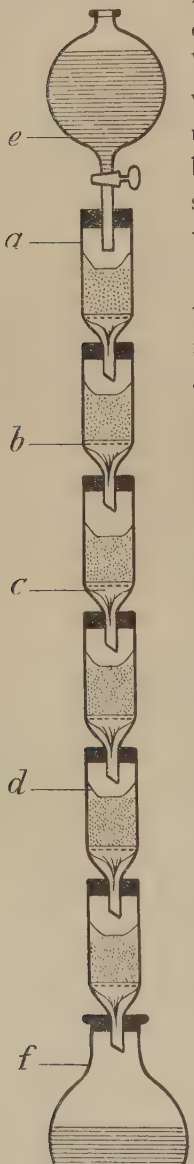
Zur Darstellung der Säure benutzte ich die Angaben von C. Graebe und F. Trümpy (B. 31. 369 ff.). Sie stellten nach dem Verfahren von Tscherniac (D. R. P. 79693. Frdl. IV. 162) durch Oxydation von Naphtalin mit Kaliumpermanganat Phtalonsäure her und reduzierten diese mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Homophtalsäure (B. 31. 373 ff.)

Ich habe an dieser Methode einige Abänderungen getroffen, daher gebe ich die ganze Vorschrift an.

Phtalonsäure aus Naphtalin.

100 g Naphtalin, 625 g Kaliumpermanganat und $6^1/_4$ Liter Wasser werden in einer grossen Blechflasche am Rückflusskühler 3—4 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Wenn die Lösung farblos geworden ist, giesst man den ganzen Flascheninhalt in einen Glasstutzen und lässt erkalten. Das unveränderte Naphtalin erstarrt und schwimmt in Form einer Scheibe an der Oberfläche. Es kann mit der Pinzette bequem herausgenommen werden. Man filtriert nun, wäscht den schlammigen Braunsteinrückstand mehrmals mit Wasser und saugt die Flüssigkeit von dem Braunsteinschlamm ab. Die vereinigten Filtrate werden, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zugegeben hat, als der Bildung von neutralem Kaliumsulfat entspricht (ca. 220—240 g H_2SO_4), unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale vorsichtig eingedampft. Den Trockenrückstand zieht man mit Aether aus, destilliert und durch Lösen in wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche Phtalonsäure von der als Nebenprodukt entstandenen Phtalsäure. Graebe und

Trümpy geben die Ausbeute der bei 110° getrockneten Phtalonsäure auf 80—95 g an. Ich befreite die Phtalonsäure, welche mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert, nicht vom Kristallwasser, weil das Entwässern grösserer Mengen sehr umständlich und mit Substanzverlusten verbunden ist. Aus 100 g Naphtalin erhielt ich so im Durchschnitt 90 g Säure. Im Ganzen wurden 540 g Phtalonsäure hergestellt.



Bei der Verarbeitung von 100 g Naphtalin nach der beschriebenen Methode erhält man einen Trockenrückstand von ungefähr 400 g, welcher zum grössten Teil aus Kaliumsulfat besteht. Das Ausäthern der Phtalonsäure aus dieser Salzmasse im Scheidetrichter, besonders bei der Darstellung in grösseren Mengen, gestaltet sich zu einer zeitraubenden Arbeit und ist mit grossen Verlusten an Aether verbunden.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände führte ich die Extraktion in nebenstehendem Apparat aus, der sich im Laboratorium jederzeit leicht zusammenstellen lässt.

Er besteht aus sechs Vorstössen *a*, die durch Korke in der Weise, wie aus der Fig. ersichtlich ist, mit einander verbunden sind. In jedem Gefäss liegt ein Nutschplättchen *b*, welches man so mit Filtrierpapier umwickelt, dass das zusammengedrehte Papierende *c* noch in den Hals des Vorstosses hineinragt. Das Plättchen liegt dadurch fest und es kann sich seitlich nicht verschieben. Die pulverisierte Salzmasse wird eingefüllt, leicht zusammengepresst und mit einem Stückchen Filtrierpapier *d* bedeckt. An den obersten Vorstoss schliesst sich ein grosser Tropftrichter *e* an, durch den man den Aether langsam, tropfen-

weise zufliessen lässt. Der Aether fällt auf das runde Stückchen Filtrierpapier und durchdringt gleichmässig die ganze Salzschicht. Er sättigt sich dabei immer mehr mit den löslichen Bestandteilen und verlässt im Zustande völliger Sättigung den letzten Vorstoss, wo er in einem untergestellten Glaskolben *f* aufgefangen wird.

Ist die Füllung im oberen Vorstoss erschöpft, was durch Verdunstenlassen einer Probe der ablaufenden Tropfen auf einem Uhrglas leicht konstatiert werden kann, so wird der Vorstoss entleert, mit neuer Substanz beschickt und unten angeschlossen. Der frische Aether wäscht also zuerst im oberen Teil des Systems alle löslichen Bestandteile quantitativ heraus und fliesst zuletzt durch die mit neuer Substanz beschickten Vorstösse.

Die Wirkung des Apparates, auf dem Prinzip des Gegenstromes beruhend, ist eine sehr gute. Aus der im Glaskolben *f* aufgefangenen Lösung schieden sich fortwährend Kristalle von Phtalonsäure und Phtalsäure aus. Der von diesen abdestillierte Aether wird wieder in den Tropftrichter gegeben. Die Extraktion gestaltete sich so äusserst einfach und ging Tag und Nacht kontinuierlich weiter.

Die ganze Vorrichtung wurde mit zwei Klammern an einem Stativ befestigt. Der Tropftrichter hing, des Gewichtes wegen für sich in einem Ring. Der Sammelkolben stand in einem Strohkranz und wurde von oben her nicht belastet, damit er jederzeit leicht ausgewechselt werden konnte.

Homophtalsäure aus Phtalonsäure.

Die Reduktion der Phtalonsäure zu Homophtalsäure wird am zweckmässigsten genau in den von Graebe und Trümpy (B. 31. 373 ff.) angegebenen Mengenverhältnissen ausgeführt.

Nach dieser Vorschrift werden 11,6 g kristallwasserhaltige Phtalonsäure, 2 g roter Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure (s = 1,67) und 1 ccm Wasser am Rückflusskühler auf dem Drahtnetz 3 — 4 Stunden erhitzt. Die Masse wird nach etwa 2 Stunden dickflüssig und die Homophtalsäure fängt an sich kristallinisch auszuscheiden. Ist die obige Zeit verstrichen,

so fügt man zu der heissen Lösung 15—18 ccm Wasser, kocht bis alle Säure sich gelöst hat und filtriert heiss durch einen Warmwassertrichter. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil der Homophtalsäure sofort rein aus. Durch Ausäthern der Mutterlauge und Umkristallisieren aus Wasser kann noch ein kleiner Teil reiner Säure gewonnen werden.

Ich führte zuerst mit einer Menge von 23,2 g Phtalonsäure einen Vorversuch genau nach diesen Angaben aus. Die Ausbeute betrug 92 %; sie war also sehr gut, erreichte aber die von Graebe und Trümpy zu 95 % angegebene nicht. Für die Verarbeitung der Gesamtmenge der Phtalonsäure hätte bei der Anwendung von nur je 23 g die Ueberführung in Homophtalsäure zu lange gedauert, daher versuchte ich die Reduktion in grösserem Masstab auszuführen. Ich verwendete die zehnfache Menge der Graebe'schen Vorschrift, musste aber dabei das Erhitzen 2 weitere Stunden fortsetzen. Die Ausbeute der aus heissem Wasser umkristallisierten Säure betrug im Durchschnitt 87 % der theoretischen. Im Ganzen erhielt ich 366 g Homophtalsäure. Eine Probe davon schmolz bei 174°—175°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen (Beilstein II, 1842.) überein.

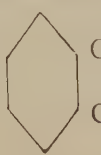
Nach meinen Erfahrungen sind Ausbeuten, wie sie Graebe und Trümpy mitteilen, nur beim Verarbeiten kleiner Mengen erreichbar.

Darstellung der beiden Estersalze der Homophtalsäure.

1. Esterkaliumsalz I.

Die beiden Estersalze stellte ich in kleinen Mengen dar, um zunächst durch Vorversuche ihr elektrolytisches Verhalten zu ermitteln.

Bei der Veresterung der Homophtalsäure mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht nach den Feststellungen von Wegscheider und Glogau (M. f. Ch. 24. 915 ff.) neben einer geringen Menge Diester als Hauptproduckt die b-Estersäure:



(b)

Ihr Kaliumsalz bezeichnete ich wie früher mit Estersalz I, das Kaliumsalz der isomeren a-Estersäure

(a)

mit Estersalz II. Letzteres wird gewonnen durch Halbverseifung des Diesters.

Zur Darstellung des Esterkaliumsalzes I ging ich von 100 g Homophtalsäure aus, welche ich in 150 g Alkohol (95 %) löste und nach der Zugabe von 5 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Kolben auf dem Wasserbad vier Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Die stark gelbgefärbte Lösung wurde hierauf in 600 ccm Wasser gegossen, wodurch eine milchige Trübung entstand. Erst nach längerem Stehen scheidet sich am Boden des Gefässes ein gelbliches, zähflüssiges Oel ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert, wodurch die Estersäure in Lösung geht, während der Diester ungelöst zurückbleibt. Diesen extrahierte ich mit Aether.

Die wässerige Lösung, welche Kaliumsulfat, Esterkaliumsalz und das Kaliumsalz der unveränderten Homophtalsäure enthielt, dampfte ich in einer Schale auf dem Wasserbad unter Umrühren ein. Das Estersalz wurde aus dem Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung filtrierte ich und destillierte den Alkohol im Kohlensäurestrom ab. Es hinterblieb eine gelbe, zähe Masse, die keinerlei Neigung zum Kristallisieren zeigte, in einer Menge von 95 g = 69,5 % der theoretischen Ausbeute. Ich löste das Salz im Verhältnis 1,5 g zu 1 g Wasser.

Zur Identifizierung der Estersäure wurde ein kleiner Teil der Salzlösung mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben weisse, glänzende Blättchen zurück, die bei 104° sinterten und bei 106°—108° schmolzen. Ich löste diese in Aether und fällte mit Petroläther, worauf die getrockneten Kristalle den auch von Wegscheider und Glogau gefundenen Schmelzpunkt

107^0—108^0 hatten. Er blieb nach wiederholtem Lösen und Fällen der Kristalle konstant.

2. Esterkaliumsalz II.

Die ätherische Lösung des bei der Darstellung des Estersalzes I nebenher gewonnenen Diäthylesters wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, vom Aether befreit und im Vacuum destilliert. Bei einem Druck von 12 mm ging von 165^0 bis 175^0 ein farbloses Oel über. Ich erhielt 9 g = 6,9 % der theoretischen Ausbeute. Zur Halbverseifung löste ich den Ester in der fünffachen Menge Alkohol und liess unter kräftigem Umschütteln und Wasserkühlung langsam, tropfenweise aus einer Bürette die berechnete Menge (2,14 g KOH) alkoholischen Kalis, welches im Kubikcentimeter 0,0744 g Aetzkali enthielt, zufliessen. Die farblose Esterlösung wurde durch Zugabe von Kali intensiv gelb gefärbt und bald entstand eine schwache Trübung, die sich später als feiner Niederschlag zu Boden setzte. Ich liess über Nacht stehen, filtrierte den Niederschlag ab und destillierte aus der alkoholischen Lösung den Alkohol im Kohlensäurestrom. Der Trockenrückstand, welcher Estersalz, Kaliumkarbonat, unveränderten Diester und homophtalsaures Kalium enthielt, wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung des unveränderten Diesters ausgeäthert. Die wässrige Lösung dampfte ich zur Trockne ein, zog das Estersalz mit absolutem Alkohol aus, filtrierte und trieb den Alkohol im Kohlensäurestrom ab. Beim Erkalten der gelben, zähflüssigen Salzmasse entstanden pilzförmige Kristalle, die rasch grösser wurden und in Form von strahlenartig schimmernden Scheiben die Oberfläche bedeckten. Die Menge des erhaltenen Estersalzes betrug 3 g. Zur Wiedergewinnung der Homophtalsäure aus dem in Alkohol ungelöst gebliebenen Dikaliumsalz wurde der Rückstand in wässriger Lösung mit Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert und der Aether abdestilliert. Ich erhielt 1 g Homophtalsäure. Die aus 9 g Diester gewonnenen Produkte sind also:

Estersalz 3 g, unveränderter Diester 2 g, Homophtalsäure 1 g.

Das Estersalz II war schwerer löslich als das Estersalz I, sodass aus einer heissen Lösung von 1,5 g Salz in 1 g Wasser sich nach kurzer Zeit schöne Kristalle in Form von rhom-

bischen Tafeln ausschieden. Zur Verhinderung der Kristallisation musste noch so viel Wasser hinzugefügt werden, dass auf 1 g Salz 1 g Wasser treffen.

Elektrolyse.

Die Elektrolysen wurden in dem von Hofer (B. 27. 464) konstruierten Apparat vorgenommen. Als Anode diente ein am Ende zu einer Scheibe zusammengerollter Platindraht, dessen benetzte Oberfläche 1 qcm betrug, als Kathode eine Nickelscheibe von grösserer Oberfläche. Während der Elektrolyse wurde durch den mit einer reinen, 40%igen Kaliumcarbonatlösung gefüllten Kathodenraum Kohlensäure geleitet, zur Neutralisation des entstandenen Aetzkalis. Die Kohlensäure entwickelte ich aus reiner, konzentrierter Sodalösung und verdünnter Schwefelsäure im Thiele'schen Apparat. Der Elektrolysenapparat hing in einem weiten Glaszylinder und wurde durch fliessendes Wasser gekühlt. Die im Anodenraum auftretenden Gase fing ich auf und untersuchte sie nach der Methode von Hempel. Die Möglichkeit, während der Elektrolyse jederzeit die Zusammensetzung der Anodengase feststellen zu können, ist ein grosser Vorzug des Hofer'schen Apparates; denn die Gasanalyse gibt uns interessante Aufschlüsse über den Verlauf der Elektrolyse.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I mit Kaliumacetat.

Molekulares Mischungsverhältnis.
Esterkaliumsalz: Kaliumacetat wie 1 : 10.
Anodenraum.
15 g Estersalz, 60 g Kaliumacetat und 50 g Wasser.
Lösungsverhältnis.
Salzmenge: Wassermenge wie 1,5 : 1.
Stromstärke: 2 Ampère. Dauer: 9 Stunden.
Batteriespannung: 20 Volt.

Den Erfahrungen Pohls folgend, (Diss. München 1911) welcher bei ähnlichen Untersuchungen mit dem molekularen Mischungsverhältnis 1 : 10 günstige Resultate erzielt hatte, wählte ich für meine elektrolytischen Versuche auch dieses Verhältnis.

Bald nach Beginn der Elektrolyse färbte sich die Flüssigkeit im Anodenraum dunkler und war nach etwa einer Stunde undurchsichtig braun geworden. Der Elektrolyt erwärmte sich etwas, welchen Misstand ich durch intensivere Wasserkühlung beseitigte. Oeltropfen konnten nicht wahrgenommen werden. Der nach der Theorie hier erwartete Ester der Alphaxylylsäure schien sich demnach nicht zu bilden.

Im Verlaufe der Elektrolyse wurden die anodischen Gase analysiert, deren prozentualische Zusammensetzung folgende war.

Stunden nach Beginn	CO_2	O_2	CO	C_2H_6
2	67,3	7,8	2,2	14,5
4	77,8	4,8	2,6	10,1
7	76,2	3,8	2,6	10,7

Nach sieben Stunden unterbrach ich die Elektrolyse. Der Elektrolyt reagierte stark sauer.

Die Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit festem Kaliumcarbonat weiter elektrolysiert und dabei die Stromstärke versuchsweise auf 1 Amp. verringert. Die nach einstündiger Elektrolyse entwickelten Gase wiesen die folgende Zusammensetzung auf:

CO_2	:	73,6 %
*) Schw. K. W.	:	4,0 »
O_2	:	16,6 »
CO	:	1,8 »
C_2H_6	:	3,4 »

Zufolge der geringeren Stromdichte wurde aber nur die Acetatelektrolyse zurückgedrängt (das Gas enthält nur mehr 3 % Aethan) und die Säureregeneration verstärkt, wie sich aus der grossen Menge von Sauerstoff ergibt. Dadurch wird ausserdem die oxydative Spaltung der Estersäure unter Bildung von schweren Kohlenwasserstoffen befördert. Bei der Fortsetzung der Elektrolyse mit einer Stromstärke von 2 Amp. ergaben sich an der Anode Gase, deren Zusammensetzung die folgende ist:

*) Schwere Kohlenwasserstoffe.

CO_2 : 75,2 %
Schw. K. W. : 5,4 »
O_2 : 5 »
CO : 3 »
C_2H_6 : 10,5 »

Der Elektrolyt reagierte wieder sauer. Er wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb in geringer Menge eine braune, zähe Masse zurück, welche harzige Beschaffenheit zeigte. Der Rückstand löste sich bis auf geringe, braune Harzklümpchen in verdünnter Sodalösung auf, war also saurer Natur. Kaliumpermanganat wurde durch die Lösung momentan entfärbt, sodass ungesättigte Verbindungen vorhanden sein müssen. Ein anderer Teil lieferte mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme einen prächtigen Silberspiegel, ein Beweis für das Vorhandensein von Aldehyden.

Eine Synthese trat demnach bei dieser Elektrolyse nicht ein. Es entstanden lediglich Produkte einer weitgehenden Oxydation: ungesättigte Verbindungen, Aldehyde und Harze.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat.

Molekulares Mischungsverhältnis.
Esterkaliumsalz: Kaliumacetat wie 1 : 10.
Anodenraum.
3 g Estersalz, 12 g Kaliumacetat und 11 g Wasser.
Lösungsverhältnis.
Salzmenge: Wassermenge wie 1,36 : 1.
Stromstärke: 2 Amp. Dauer: 1 Stunde.
Batteriespannung: 20 Volt.

Zu diesem Versuch standen mir nur 3 g Estersalz zur Verfügung. Ich führte deshalb die Elektrolyse in einem kleinen Hofer'schen Apparat aus.

Bald nach Beginn schieden sich kleine, hellgelbe Oeltröpfchen ab, die auf der Flüssigkeit schwammen. Die Gase hatten einen angenehmen, esterigen Geruch. Nach einer Stunde färbte sich der Elektrolyt rasch dunkel und zeigte saure Reaktion. Die Anodengase hatten folgende Zusammensetzung:

CO_2	:	74,0 %
Schw. K. W.	:	1,0 »
O_2	:	4,0 »
CO	:	1,2 »
C_2H_6	:	18,2 »

Im Vergleich mit den Gasanalysen des vorigen Versuches fällt die geringe Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds auf. Sauerstoff entstand zwar hier auch ziemlich viel, doch konnte angenommen werden, dass er erst auftrat im Momente der Braunfärbung und des Sauerwerdens des Elektrolyten, begünstigt durch die geringe Menge des vorhandenen Estersalzes.

Nach der Gasentnahme unterbrach ich die Elektrolyse sofort, neutralisierte den Elektrolyten mit festem Kaliumcarbonat und ätherte aus. Ich erhielt nach dem Verdunsten des Aethers einen grossen, gelblichen Oeltropfen von stark esterigem Geruch. Das Oel verflüchtigte sich bei Wasserbadtemperatur rasch. Vermutlich lag hier der nach der Theorie erwartete Ester der Aethylbenzoësäure vor. Eine Untersuchung des Oeles war der geringen Menge wegen nicht möglich.

Immerhin hatte der Versuch das wichtige Resultat ergeben, dass das Estersalz II bei der Elektrolyse mit Kaliumacetat ein ganz anderes Verhalten zeigt als das Estersalz I.

Um über die Natur des entstandenen Körpers Aufschluss zu erhalten, mussten zunächst grössere Mengen des Estersalzes II hergestellt werden. Da dieses Estersalz durch Halbverseifung des Diesters erhalten wird, war für die Darstellung des neutralen Esters nur eine Methode brauchbar, die ihn in besseren Ausbeuten lieferte als bisher, was durch Veresterung der Homophtalsäure mit Salzsäure in der Kälte an Stelle des Erhitzens mit Schwefelsäure auch erreicht werden konnte.

Darstellung des Esterkaliumsalzes II im Grossen.

1. Herstellung des Diaethylesters der Homophtalsäure.

In der Literatur sind über die Gewinnung des Diesters in grösseren Mengen keine Angaben vorhanden, deshalb führe

ich die verschiedenen Versuche und die dabei gemachten Beobachtungen hier an.

1. Versuch. Zur Veresterung der Homophtalsäure wurden 50 g Säure in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt mit 300 ccm absolutem Alkohol versetzt und geschüttelt, bis alle Säure gelöst war.

Den Kolben kühlte ich durch Einstellen in fliessendes Wasser und leitete einen gleichmässigen Strom von mehrfach getrocknetem Salzsäuregas durch die alkoholische Lösung. Während des Einleitens färbte sich die Lösung mehr und mehr braungelb und war nach etwa 8—10 Stunden mit Salzsäure gesättigt, was durch die Gewichtskonstanz des von Zeit zu Zeit gewogenen Kolbens festgestellt wurde. Ich unterbrach die Salzsäurezuführung und liess das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Im Ganzen waren von den angewandten 300ccm Alkohol 166g Salzsäure aufgenommen worden. Um einen Teil der Salzsäure aus der alkoholischon Lösung zu entfernen, unterwarf ich das Produkt der Destillation im Vacuum. Bei einem Druck von 40mm und einer Temperatur von 40° 50° liess sich etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillieren. Der Rest wurde in $3^1/_2$ Liter Wasser eingegossen, wodurch eine milchige Trübung eintrat. Bei dem Stehen über Nacht schieden sich aus dem am Boden des Gefässes abgesetzten zähflüssigen Oel feine, büschelförmige Nadeln aus. Das Ganze wurde fünfmal ausgeäthert und die ätherische Lösung im Scheidetrichter zur Entfernung der vorhandenen Säuren mit 2—3%iger Kaliumcarbonatlösung solange ausgeschüttelt, bis die ätherische Lösung neutral reagierte. Die von der ätherischen Schichte abgezogene wässerige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand konnten durch Extrahieren mit Alkohol 29 g eines Gemisches von Estersäure und unveränderter Homophtalsäure wieder gewonnen werden.

Die neutral gemachte ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers 31 g rohen Homophtalsäureester. Die Ausbeute an Diester war also keine besonders gute und betrug nur 47% der theoretischen. Es gelang mir in-

dessen, im Verlaufe der nächsten Versuche bessere Ausbeuten zu erzielen.

2. und 3. Versuch. Ich veresterte wieder in zwei Portionen je 50 g Homophtalsäure in genau derselben Weise wie vorher. Diesmal unterliess ich jedoch die Vacuumdestillation und goss die salzsaure Lösung direkt in dünnem Strahl in zwei Liter Wasser ein, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Die durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser wieder abgekühlte Mischung wurde ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung entfernte ich dann durch Ausschütteln mit Kaliumcarbonatlösung die sauren Bestandteile. Diese Lösung wurde nach dem Abheben des Aethers mit der ausgeätherten, stark salzsauren Lösung, die ebenfalls noch Anteile von Estersäuren enthalten konnte, vereinigt und zur Trockne eingedampft. Dadurch konnten grössere Verluste an Ausgangsmaterial vermieden werden. Aus dem Trockenrückstand der beiden Versuche wurden 42 g des Gemisches von Estersäure und unveränderter Homophtalsäure zurückgewonnen.

Die ätherischen Lösungen lieferten nach dem Vertreiben des Aethers 36 g bezw. 40 g Rohester. Bei Einhaltung dieser Arbeitsweise betrugen die Ausbeuten demnach 55—61 %.

Beim Eindampfen der oben erwähnten stark salzsauren Lösung hatte ich zufälligerweise die Beobachtung gemacht, dass ein in die heisse Flüssigkeit gebrachter Tropfen Diester in wenigen Augenblicken verseift wurde. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Salzsäure in der Wärme dem Diester ausserordentlich gefährlich sein muss und dass ein Teil des Diesters, beim Eingiessen der mit Salzsäure gesättigten, alkoholischen Esterlösung in Wasser, infolge der starken Wärmeentwicklung verseift wurde.

4. Versuch. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes goss ich bei der folgenden Verarbeitung von 100 g Homophtalsäure auf Diester die mit Salzsäure gesättigte, alkoholische Lösung in Eiswasser ein. Die Vermeidung von Erwärmung hatte in der Tat den erwünschten Effekt, denn die bei dem Versuch erhaltene Menge an Rohester betrug 104 g = 79 %

der theoretischen Ausbeute. Nicht verestert waren in diesem Falle daher auch nur 6 g.

5. Versuch. Ein mit weiteren 40 g Säure in gleicher Weise angestellter Versuch lieferte eine etwas geringere Ausbeute, nämlich nur 65 %, doch war sie immer noch besser als die der Versuche 1—3.

Wie die beiden letzten Versuche ersehen lassen, ist es zur Vermeidung grösserer Verluste unbedingt nötig, die Abscheidung des Esters aus der alkoholisch-salzsauren Lösung in der Kälte zu bewirken.

Zur Reinigung des Esters, der unter gewöhnlichem Druck bei 291,5°—292,5° siedet (Beilstein II. 1842.), wendete ich die Destillation im Vacuum bei einem Druck von 12 mm an. Die Hauptmenge ging als farbloses Oel zwischen 160° und 170° über; doch wurde noch bis 180° aufgefangen. Ueber dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Ein Nachlauf war meistens nicht oder nur in ganz geringer Menge vorhanden. Die Ausbeuten der einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuch	Homophtalsäure in g	Ausbeuten in g		Ausbeuten in %	
		Rohester	Reinester	Rohester	Reinester
1	50	31	25	47	39,7
2	50	36	30	55	45,7
3	50	40	31	61	47,2
4	100	104	103	79	56,1
5	40	34		65	

Durch Aufarbeiten der bei diesen Versuchen gewonnenen Rückstände liessen sich noch 10 g Reinester erhalten, sodass im Ganzen 199 g Diester zur Ueberführung in das Esterkaliumsalz II vorlagen.

2. Halbverseifung des Diesters.

Bei der schon geschilderten Halbverseifung des Diesters habe ich nur unbefriedigende Ausbeuten erhalten. Es war daher notwendig, die Halbverseifung genauer auszuprobieren.

Zuerst arbeitete ich wieder genau in der früher geschilderten Weise. Ich löste 56 g Diester in 280 g Alkohol und fügte der Lösung tropfenweise die berechnete Menge alkoholischen Kalis hinzu. Nachdem etwa 10 – 15 ccm zugegeben waren, fing die Lösung an trüb zu werden und gegen Schluss der Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens ein beträchtlicher Niederschlag angesammelt. Ich hielt diese Ausscheidung für das Dikaliumsalz der Homophtalsäure, welches durch zu weit gehende Verseifung des Diesters entstanden sein konnte, begünstigt durch Temperaturerhöhung während des Prozesses. Die Ausbeute an Esterkalisalz betrug nur 19 g = 32,5 % der theoretischen. Dementsprechend war auch die Menge des unveränderten Diesters sehr gross, sie belief sich auf 20 g. Aus dem abgeschiedenen Kaliumsalz konnten 16 g Homophtalsäure wiedergewonnen werden.

In der Annahme, dass dieses ungünstige Resultat nur durch die Temperaturerhöhung während der Verseifung zu Stande gekommen war, wurde bei einer zweiten Verseifung unter gleichzeitiger Kühlung gearbeitet. Die Verseifung führte ich mit den oben zurückgewonnenen 20 g Diester aus, welche mit weiteren 30 g frischem Ester vereinigt und in 250 g Alkohol gelöst wurden. Diese Lösung teilte ich in fünf gleiche Teile, so dass jede Portion im Gewichte von sechzig Gramm 10 g Ester enthielt. Bevor die Halbverseifung begonnen wurde, kühlte ich die alkoholische Esterlösung durch Einstellen der Kölbchen in eine Kältemischung auf — 3° ab. Dann erst gab ich vorsichtig und unter Umschütteln die alkoholische Kalilauge hinzu, wobei die Kölbchen dauernd in der Kältemischung standen. Das nun erhaltene Resultat war viel günstiger; ich erhielt 30 g Estersalz = 57,5 % der theoretischen Ausbeute, während 15 g Diester und nur 8 g Säure zurückgewonnen wurden. Es schien also der Schluss gerechtfertigt, dass durch starke Kühlung der Verlauf der Reaktion im Sinne der Halbverseifung günstig beeinflusst werden könnte.

Ich suchte nun durch noch stärkere Abkühlung eine weitere Verbesserung der Ausbeuten zu erzielen und in der Tat entsprach das erhaltene Resultat vollkommen der Er-

wartung. Bei diesem Versuche wurden 15 g zurückgewonnener und 10 g frisch hergestellter Ester angewendet. Die Mengenverhältnisse an Ester und Alkohol waren die gleichen wie vorher; zwei der zur Verseifung verwendeten Portionen enthielten je 10 g, eine 5 g des Esters. Die Halbverseifung wurde bei — 10° ausgeführt und diese Temperatur während des Verseifungsprozesses möglichst inne gehalten. Nach der Trennung der Reaktionsprodukte erhielt ich 24 g Esterkalisalz = 92,1% der theoretischen Ausbeute, 2 g unveränderten Diester und 1 g Säure. Die ausserordentlich gute Ausbeute war scheinbar nur der guten Kühlung zu verdanken Der Verlauf der weiteren Versuche jedoch zeigte, dass die tiefe Temperatur bei der Halbverseifung lange nicht die grosse Bedeutung hat, die ich ihr anfänglich zusprach.

Als ich nämlich die durch Versuch 4 und 5 der Esterdarstellung gewonnenen 103 g Diester unter strengster Einhaltung der bisherigen Erfahrungen in Portionen von nur 5 g und bei — 10° verarbeitet hatte, betrug die Gesamtausbeute an Esterkalisalz 16,5 g = 15,3% der theoretischen. Beinahe die Hälfte — 43 g — des angewandten Esters war unverändert geblieben. Ausserdem wurden 30 g Säure wiedergewonnen. Obgleich alle Bedingungen bei dieser Veresterung sorgfältigst eingehalten wurden, waren die Ausbeuten sogar noch schlechter als bei dem ersten Verseifungsversuch.

Dieses Resultat war völlig unerwartet und ein Grund für das abweichende Verhalten liess sich vorerst nicht finden. Allerdings bestand ein Unterschied zwischen dieser und den vorausgegangenen, gut verlaufenen Verseifungen, nämlich der, dass bei dem letzten Versuch frisch destillierter Ester verwendet wurde, während in den anderen Fällen Mischungen von bei Halbverseifungen zurückgewonnenem Diester mit frischem in Anwendung kamen. Es konnte nun vermutet werden, dass der neu hergestellte, destillierte Diester noch einen Körper enthielt, welcher den Verseifungsprozess so beeinflusste, dass der Hauptsache nach die totale Verseifung eintrat.

Es war interessant genug, diese Vermutung genauer zu

prüfen. War sie zutreffend, so musste der von Versuchen der Halbverseifung zurückgewonnene Ester stets eine gute Ausbeute bei der darauffolgenden Halbverseifung liefern. Der beim letztbeschriebenen Versuch unverseift gebliebene Ester wurde daher in Portionen von 10 g bei — 10° halbverseift. Dabei konnte beobachtet werden, dass im Gegensatz zu den andern Versuchen auch nach längerem Stehen sich nur ein ganz unbedeutender Niederschlag ausgeschieden hatte. Wie erwartet, war die Ausbeute an Estersalz dementsprechend gut; sie betrug 37 g = 87,8 % der theoretischen. 6 g Diester waren dabei unverändert geblieben und 1,5 g Säure wurden zurückgewonnen.

Ein zweiter Versuch mit den noch vorhandenen 9g Diester ergab ein ganz analoges Resultat; ich erhielt 8 g Estersalz = 85,5 % der theoretischen Ausbeute, 1 g unveränderten Ester und eine Spur Säure.

Das Ergebnis dieser beiden Versuche zeigt demnach unzweifelhaft, dass der wiederverwendete Diester stets gleich gute Ausbeuten liefert, woraus folgt, dass der frisch hergestellte Ester nicht rein sein kann und durch die erste Halbverseifung von den die Reaktion beeinträchtigenden Verunreinigungen befreit wird.

Bei der Vorverseifung sind die Verunreinigungen zusammen mit dem Dikaliumsalz abgeschieden worden, sodass die verunreinigende Substanz daraus isoliert werden müsste. Da die bei den Esterifizierungsversuchen verwendete Homophtalsäure sicherlich vollkommen rein war, kann die schädliche Substanz erst bei der Veresterung oder bei der Destillation des Diesters entstanden sein. Um dies festzustellen, stellte ich reinen Diester dar, wozu ich 45 g Säure, die bei der Halbverseifung wiedergewonnen worden war, verwendete. Allerdings enthält diese wiedergewonnene Säure auch die Verunreinigung in grösserer Menge. Die erhaltenen 36 g Rohester wurden im Vacuum destilliert und bei 12 mm folgende Teilfraktionen aufgefangen:

I. von 160°—180° 15 g farbloses Oel
II. „ 180°—188° 11 g schwachgelbliches Oel.

Der Nachlauf über 180° war also diesmal grösser als bei

den früheren Fraktionen, eine Folge der Anwesenheit jener verunreinigenden Körper.

Beim Stehenlassen der Destillate schieden sich in dem Oel der Fraktion II allmählich weisse Kristalle aus, die sich über Nacht vermehrten. Schliesslich war Fraktion II völlig erstarrt. Aber auch bei Fraktion I hatten sich einige Kristalle gebildet. Ich untersuchte zunächst die Kristalle der Fraktion II. Ein Teil derselben wurde auf dem Tonteller abgepresst, worauf sie im Schmelzröhrchen bei 41° sinterten und bei 46° geschmolzen waren. Der Versuch den Körper aus Aether umzukristallisieren misslang, da nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel zurückblieb, welches erst durch Impfung zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die Kristalle zeigten wieder denselben unscharfen Schmelzpunkt. Mehr Erfolg hatte die Kristallisation aus Petroläther. Es schieden sich rein weisse, rhombische Blättchen und Nadeln aus. Ich kristallisierte fraktioniert; alle Teilfraktionen hatten indessen den früheren unscharfen Schmelzpunkt beibehalten. Da angenommen werden konnte, dass ein Ester vorliegt, suchte ich denselben zu verseifen, wie früher den Diester der Homophtalsäure. Zu diesem Zweck wurden 5 g der Fraktion II in 25 g Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge in einer Menge von 1,88 g KOH zugefügt, welche eben für die Halbverseifung von Diester genügte. Nach jedem Tropfen Kalilösung schieden sich nun dichte Wolken eines weissen Niederschlages ab. Bei der Verarbeitung liess sich ein Estersalz nicht isolieren, es fand sich nur $^1/_2$ g unveränderte Substanz und 4 g des Niederschlages vor.

Die ausgeschiedene Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, worauf seideglänzende Blättchen ausfielen, die nach dem Absaugen und Trocknen den Sm. P. 152°—153° hatten; daraus ergibt sich, dass die bei 44°—46° schmelzenden Kristalle in der Tat ein Ester gewesen sein mussten Der Schmelzpunkt der Säure liegt um 22° tiefer als der der Homophtalsäure, auch löst sich die Säure leichter in Wasser, aus dem sie sich gut umkristallisieren lässt. Der Schmelzpunkt verändert sich dabei nicht; auch beim Kristallisieren aus Alkohol oder Aether bleibt er voll-

kommen konstant. Die in der Fraktion I ausgeschiedenen Kristalle, welche denen der Fraktion II im Aussehen glichen, wurden zu ihrer näheren Untersuchung vom flüssigen Diester getrennt und auf dem Tonteller abgepresst. Eine Schmelzpunktbestimmung zeigte, dass sie tatsächlich identisch mit den Kristallen der Fraktion II waren. Auch bei ihnen ändert sich der Schmelzpunkt nicht durch Umkristallisieren aus den vorhin erwähnten Lösungsmitteln.

In dem flüssigen Teil der Fraktion I, im Gewicht von 9 g, durfte die Anwesenseit von Homophtalsäureester angenommen werden. Er wurde, um sein Verhalten bei der Halbverseifung zu prüfen, wie früher behandelt. Wieder zeigten sich die beim Verarbeiten des frisch destillierten Esters immer auftretenden Erscheinungen. Schon nach den ersten Tropfen der alkoholischen Kalilauge entstand ein Niederschlag, der sich bei weiterer Zugabe von Kali ständig vermehrte. Die Verarbeitung ergab 6 g des ausgeschiedenen Salzes und nur 2,5 g Estersalz; ausserdem waren 2 g Ester unverseift geblieben. Aus der wässrigen Lösung des alkoholunlöslichen Salzes gewann ich durch Zugabe von Salzsäure und Absaugen der ausgefallenen Kristalle einen Körper, der bei 151^0—153^0 schmolz und nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser den konstanten Sm. P. 152^0—153^0 aufwies.

Es lag demnach keine Homophtalsäure vor, (Sm. P. 175^0) deren Bildung man hier eigentlich hätte erwarten sollen. Die Säure war identisch mit der durch Verseifung der Fraktion II gewonnenen.

Als schliesslich noch die 3 g des bei Verseifungen unverändert gebliebenen Esters der Halbverseifung unterworfen wurden, erhielt ich über 2 g Estersalz, wodurch wieder der Beweis geliefert ist, dass reiner Diester in normaler Weise zur Hälfte verseift werden kann, gute Ausbeuten an Esterkalisalz also nur dann erhalten werden, nachdem der Diester vorher mit alkoholischem Kali von der Verunreinigung befreit worden ist, welche die Halbverseifung in störender Weise beeinflusst.

Um die Natur dieser Verunreinigung festzustellen, führte

ich noch die folgende Untersuchung aus. Die aus beiden Fraktionen durch Verseifung erhaltenen Körper mit demselben Schmelzpunkt wurden miteinander vereinigt. Dass der Körper wirklich ein Säure vorstellt, beweist schon die saure Reaktion auf Lakmus. Mit ammoniakalischer Silberlösung entstand in der Wärme kein Silberspiegel, sodass eine Aldehydgruppe nicht vorhanden ist. Ebensowenig enthielt der Körper eine Hydroxylgruppe von Alkohol- oder Phenolcharakter, da er mit Acetylchlorid längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, seine Eigenschaften nicht änderte und auch den Schmelzpunkt beibehielt. Eine Lösung der Säure in überschüssiger Soda entfärbte Permanganatlösung nicht momentan; eine ungesättigte Verbindung liegt also nicht vor. Die Möglichkeit, dass der Körper bei der Esterifizierung der Homophtalsäure Chlor aufgenommen haben könnte, wurde durch die Prüfung auf Halogen nicht bestätigt. Weiterhin bestimmte ich das Aequivalentgewicht der Substanz durch Titration mit n/10 Kalilauge in alkoholischer Lösung (50%iger Alkohol) unter Verwendung von Phenolphtalëin als Indikator.

0,1148 g Säure brauchten 6,6 ccm n/10 Kalilauge
entspr. 0,03707 g KOH.

0,2042 g Säure brauchten 11,7 ccm n/10 Kalilauge
entspr. 0,06565 g KOH.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht zu 173,94 und 174,50, Mittelwert 174,22. Da höchst wahrscheinlich ein Benzolderivat vorliegen muss, so kann die Säure nur einbasisch sein. Um ihre Zusammensetzung zu erfahren, führte ich, nachdem eine Prüfung auf Wassergehalt ein negatives Resultat ergab, noch 2 Elementaranalysen aus, deren Resultate unter sich übereinstimmten. Die erhaltenen Werte waren:

Substanz in g	gefunden g		entspr. %	
	H_2O	CO_2	H	C
0,2110	0,0686	0,4734	3,64	61,19
0,2110	0,0660	0,4718	3,50	60,90

Daraus ergibt sich für die Säure die empirische Formel

$C_7H_6O_3$, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich berechnet zu:

$$C = 60{,}86\,\%$$
$$H = 4{,}34\,\%$$

Eine solche Säure könnte nur eine Oxysäure sein, worauf die qualitativen Reaktionen aber nicht stimmen. Ausserdem weicht das Molekulargewicht sehr stark von dem durch Titration ermittelten ab.

Da weiteres Material nicht zur Verfügung stand, so war eine eingehendere Untersuchung unmöglich und ich muss daher auf eine Identifizierung der Säure verzichten.

Immerhin ist durch diese Untersuchung die Tatsache erwiesen worden, dass der Homophtalsäurediäthylester bei der Destillation eine Zersetzung erleidet, wobei allem Anschein nach Ester einbasischer Säuren entstehen. Diese werden bei der Halbverseifung des Diaethylesters zuerst verseift und verbrauchen also einen grossen Teil des Alkalis, wodurch die Halbverseifung des Diesters zurückgedrängt wird. Auch scheint dadurch die vollständige Verseifung des Diesters befördert zu werden, da in der aus dem ausgeschiedenen Salz isolierten Säure immer noch viel Homophtalsäure enthalten ist. Die Halbverseifung ist also in diesem Falle ein Mittel zur Reinigung des Esters. Dadurch erklärt sich ohne weiteres auch die Tatsache, dass der „durch Halbverseifung gereinigte Ester" sich mit guten Ausbeuten in das Estersalz überführen liess.

Die bei all den vorbeschriebenen Verseifungsversuchen gewonnenen Estersalzmengen betrugen 139 g. Zur Identifizierung der Estersäure versetzte ich einen Teil des Estersalzes mit Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier und ätherte aus. Nach dem Verdunsten des Aethers schmolz die in langen rhombischen Platten kristallisierte Säure etwas unscharf bei 115^0—118^0. Nach dem Lösen in Aether und Fällen mit Petroläther war der Sm. P. 116^0—118^0, der auch bei wiederholtem Umkristallisieren der Estersäure aus heissem Benzol oder Aether konstant blieb.

Wegscheider und Glogau (M. f. Ch. 24. 915 ff.) geben

als Schmelzpunkt für die gleiche Estersäure 111°—113° an, wahrscheinlich ist ihre Säure weniger rein gewesen.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat.

Molekulares Mischungsverhältnis.

Estersalz: Kaliumacetat wie 1 : 10

Lösungsverhältnis.

Salzmenge: Wassermenge wie 1 : 1,33

Elektrolyse I.

i = 2—3 Amp. Dauer 4 Stunden.

Angewendet: 12 g Estersalz
48 g Acetat
44 g Wasser
36 g Wasser später zugefügt

Ausbeute: 5 g Ester.

Elektrolyse II.

i = 3 Amp. Dauer $3^1/_2$ Stunden.

Angewendet: 10 g Estersalz
40 g Acetat
67 g Wasser

Ausbeute: 5 g Ester.

Elektrolyse III.

i = 4 Amp. Dauer 3 Stunden.

Angewendet: 10 g Estersalz
40 g Acetat
67 g Wasser

Ausbeute; 6,5 g Ester.

Elektrolyse IV.

i = 4 Amp. Dauer 3 Stunden.

Angewendet: 10 g Estersalz
40 g Acetat
67 g Wasser

Ausbeute: 6,5 g Ester.

Batteriespannung: 20 Volt.

Nach Beginn der Elektrolyse bildeten sich Oeltropfen, die im weiteren Verlauf des Versuches als zusammenhängende Oelschicht auf der Flüssigkeit schwammen. Nach etwa einer halben Stunde machte sich im Anodenraum eine Kristallausscheidung bemerkbar. Ich unterbrach den Versuch und fügte zur Lösung des Salzes 10 g Wasser. Doch bald nach Stromschluss zeigten sich wieder Kristalle. Erst nachdem ich allmählich 36 g Wasser zugegeben hatte, nahm die Elektrolyse einen normalen Verlauf. Durch die Verdünnung des Elektrolyten hatten sich die Konzentrationsverhältnisse allerdings stark geändert. Das Verhältnis Salzmenge zu Wassermenge wie 1,36 : 1 war schliesslich wie 1 : 1,33. Diesem Misstand wurde durch Erhöhung der Stromdichte Rechnung getragen.

Der Elektrolyt, dessen Widerstand nach drei Stunden sich langsam aber stetig vergrösserte, reagierte nach vier Stunden sauer und fing an sich stark rotbraun zu färben. Der gebildete Ester wurde im Scheidetrichter abgehoben. Nachdem der Elektrolyt mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert worden war, elektrolysierte ich ihn nochmals. Es schieden sich jedoch keine Oeltropfen mehr ab, die Bräunung wurde immer dunkler und bald reagierte die Lösung wieder sauer. Eine Synthese fand demnach nicht mehr statt; es ging nun lediglich eine Regeneration der Estersäure vor sich, was sich bei der Gasanalyse in dem Ansteigen des Sauerstoffgehaltes bemerkbar machte. Der Versuch wurde deshalb unterbrochen; die Restflüssigkeit bewahrte ich vorläufig auf.

Bei der zweiten Elektrolyse gab ich gleich von Anfang an die zur Verhinderung der Kristallisation noch nötige Wassermenge hinzu. Beim III. und IV. Versuch erhöhte ich die Stromstärke auf 4 Amp., wodurch in kürzerer Zeit bessere Ausbeuten erzielt wurden. Die vorgenommenen Gasanalysen zeigten die Aenderung der Stromdichte durch eine Erhöhung des Aethangehaltes und durch eine Verminderung des Sauerstoff- und Kohlenoxydgehaltes an. Die Ergebnisse der Gasanalysen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Stunden nach Beginn	Elektrolyse No.	Stromstärke Amp.	CO_2 %	Schwere Kohlenw.-Stoffe %	O_2 %	CO %	C_2H_6 %
1	I	2	73,2	1,0	0,6	0,4	20,5
$1^1/_4$	III	4	74,2	1,0	0,2	0,0	23,1
1 h 25'	IV	4	73,6	1,4	0,4	0,0	23,2
$1^1/_2$	II	3	73,4	1,0	0,6	0,6	20,5
$3^1/_2$	II	3	73,6	1,4	1,6	0,6	22,2
4	I	2	72,0	1,2	1,2	0,6	21,2

Aus den vier Versuchen wurden 23 g und durch Ausäthern der neutralisierten Restflüssigkeiten 3 g, zusammen 26 g Rohester erhalten. Um ihn von den wässrigen Anteilen zu trennen, wurde er in Aether gelöst und die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgehoben. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben 18 g eines gelbbraunen Oeles von esterigem Geruch zurück.

Theoretisch hätten gebildet werden müssen, die Entstehung von Aethylbenzoësäure vorausgesetzt, 30,4 g Ester. Die Ausbeute betrug demnach 59,2 % der theoretischen.

Untersuchung des elektrolytisch gebildeten Esters.

Wie sich bei der als Vorversuch ausgeführten Elektrolyse herausgestellt hatte, war der entstandene Ester sehr flüchtig. Ich verzichtete deshalb darauf, ihn durch Fraktionieren zu reinigen und führte sogleich die Verseifung des Oeles durch. Der Ester wurde mit überschüssigem 10%igen, alkoholischen Kali $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols durch Destillation im Kohlensäurestrom löste ich das erhaltene Salzgemisch in wenig Wasser und entfernte den unverseift gebliebenen Ester durch Ausäthern. Die vom Aether wieder befreite, wässrige Lösung versetzte ich zur Gewinnung der freien Säuren mit Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier. Es entstand eine weisse Trübung, die sich allmählich als dunkles Oel zu Boden setzte. Ich ätherte aus und unterwarf das

nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene braune, ölige Gemisch der Wasserdampfdestillation. Es ging ein milchiges Destillat über, aus dem sich schliesslich gelbliche Oeltropfen abschieden. Nach längerem Stehen erstarrten diese teilweise kristallinisch. Nachdem keine sauren Bestandteile mehr mit überdestillierten, wurden die übergegangenen Anteile mit Aether von der wässrigen Lösung getrennt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels blieb ein schwachgelbes Oel in einer Menge von 5 g zurück, das nunmehr keinerlei Neigung zum Kristallisieren zeigte. Die ölige Säure enthielt demnach immer noch Verunreinigungen, welche eine Kristallisation verhinderten. Ich versuchte deshalb die Reinigung durch Fraktionieren zu bewerkstelligen. Das Oel wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Vertreiben des Aethers bei einem Druck von 716 mm fraktioniert. Ich erhielt folgende Fraktionen:

I. bis 120° etwas Aether, Feuchtigkeit, ungefähr ½ g.
II. 255° – 260° farbloses Oel, 3 g.

Das Thermometer stieg von 120° sehr schnell bis 255°, bei welcher Temperatur ein farbloses Oel anfing überzugehen. Zwischen 256° bis 258° destillierte die Hauptmenge des Oels über. Ich fing bis 260° auf und da nichts mehr überging, unterbrach ich die Destillation. Beim Erkalten der Destillate erstarrte das Oel der zweiten Fraktion zu nadelförmigen, weissen Kristallen. Im Fraktionierkölbchen, an dessen Wänden sich ebenfalls einige glänzende Nadeln angesetzt hatten, war ein harziger Rückstand in einer Menge von 1 g geblieben.

Die Kristalle der Fraktion II schmolzen bei 46°. Sie wurden aus heissem Wasser umkristallisiert, worauf sie den Sm. P. 55° hatten. Diese Operation war jedoch sehr zeitraubend, da erst nach mehrtägigem Stehen sich eine grössere Menge Kristalle ausschied. Ich schlug deshalb einen anderen Weg ein. Durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure entstanden schöne, dichte Kristalle, welche durch Absaugen der Lösung von dieser getrennt wurden. Nach einmaligem Waschen mit kaltem Wasser schmolzen sie bei 60°. Nachdem ich die Säure nach dieser Methode noch dreimal

gelöst und gefällt hatte, blieb ihr Schmelzpunkt bei 68° konstant. Allerdings war dieser nicht ganz scharf. Ich beobachtete, trotz fortgesetzter Reinigungsversuche, immer wieder, dass die Säure schon bei 60° ganz langsam zu sintern anfing, was jedoch bei so niedrig schmelzenden Körpern nichts aussergewöhnliches ist. Zur Ermittlung ihres Aequivalentgewichtes titrierte ich eine abgewogene Menge mit n/10 Kalilauge in mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung. Als Indikator diente Phenolphtalëin.

0,1024 g brauchten 6,9 ccm n/10 Kalilauge entspr. 0,03872 g KOH. Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht zu 148,4. Die vorliegende Säure ist demnach einbasisch. Das Molekulargewicht der nach der Theorie erwarteten o-Aethylbenzoësäure beträgt 150,08. Diesem Wert kommt der durch Titration ermittelte ziemlich nahe, besonders wenn man noch in Betracht zieht, dass die 0,1024 g Säure theoretisch — für Aethylbenzoësäure berechnet — 6,8 ccm n/10 Kalilauge entspr. 0,03828 g KOH zur Neutralisation gebraucht hätten.

Ferner stimmt der Sm. P. 68° mit dem der Aethylbenzoësäure (B. 20. 2056) überein. Der Siedepunkt der Säure liegt nach Giebe (B. 29. 2534.) bei einem Druck von 760 mm bei 259°. Nach meinen Feststellungen war bei einem Druck von 716 mm der S. P. 256°—258°. Auch die sonstigen Eigenschaften der Säure decken sich mit denen der Aethylbenzoësäure.

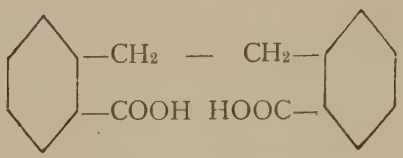
Hinzufügen möchte ich hier noch, dass die o-Aethylbenzoësäure mit Wasserdampf flüchtig ist, worüber in der Literatur bisher nichts mitgeteilt wurde.

Diese Tatsachen lassen erkennen, dass also Aethylbenzoësäure bei der Elektrolyse synthetisch entstanden ist, allerdings unter gleichzeitiger Bildung von viel harzigen Nebenprodukten, wie sich im Laufe der weiteren Untersuchungen herausstellte.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, welcher die Verunreinigungen, Harze und evtl. nicht flüchtige Säuren enthielt, konnte mit einigen Tropfen 2 %iger Kaliumcarbonatlösung neutralisiert werden. Ich versetzte wieder mit Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier und ätherte aus. Nach

dem Verdunsten des Aethers hinterblieb in ganz geringer Menge eine dunkle Schmiere. Die vom Aether zum grössten Teil ungelöst gebliebenen Harzklümpchen waren nach dem Trocknen von spröder Beschaffenheit; aus ihnen konnte nichts mehr isoliert werden.

Nach der Brown-Walker'schen Reaktion hätte hier noch Dibenzyl-o-dicarbonsäure



erwartet werden können. Sie entstand jedoch bei der Elektrolyse nicht, woran die für die Synthese ungünstigen Konzentrationsverhältnisse des Elektrolyten vielleicht schuld waren.

Um festzustellen, ob diese Säure überhaupt entstehen würde, elektrolysierte ich das Estersalz für sich ohne Zusatz von Acetat, wobei der eben erwähnte Nachteil der zu grossen Verdünnung der Salze in Wegfall kommt.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II für sich.

Anodenraum.

20 g Estersalz und 20 g Wasser.

Lösungsverhältnis.

Salzmenge: Wassermenge wie 1 : 1.

Stromstärke: 2 Amp. Dauer: 3 Stunden.

Batteriespannung: 20 Volt, später 30 Volt.

Kurze Zeit nach Stromschluss fing die Estersalzlösung an sich dunkler zu färben. Oeltropfen bildeten sich nicht; dagegen wurde nach $^3/_4$ Stunden Salzabscheidung im Anodenraum beobachtet. Der Widerstand des Elektrolyten vergrösserte sich langsam aber stetig und nach einer Stunde musste die Batteriespannung auf 30 Volt gebracht werden, um die Stromstärke konstant zu erhalten.

Eine nach dieser Zeit vorgenommene Analyse des entwickelten Gases, hatte folgendes Ergebnis:

CO_2 : 49,6 %
Schw. K. W. : —
O_2 : 46,8 %
CO : 2,2 »

Der Elektrolyt reagierte stark sauer. Er wurde mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert und nochmals elektrolysiert, wobei er sich immer dunkler färbte. Oeltropfen zeigten sich aber nicht. Die inzwischen wieder sauer gewordene Lösung wurde neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb in geringer Menge eine braune, harzige Schmiere zurück, die die typischen Reaktionen der anodischen Zersetzungsprodukte zeigte. Sie entfärbte in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat momentan; ausserdem erzeugte sie mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme einen schönen Silberspiegel.

Um zu erfahren, ob ausser der Estersäure noch andere Produkte im sauren Elektrolyten entstanden waren, elektrolysierte ich abermals längere Zeit bis zur stark sauren Reaktion. Nach dem Extrahieren mit Aether und Verdunsten desselben erhielt ich schwach gelblich gefärbte Kristalle, die bei 108°—111° schmolzen. Nach wiederholtem Umkristallisieren hatten sie den konstanten Sm. P. 116°—118°, der Schmelzpunkt der Estersäure.

Bei dieser Elektrolyse fand also lediglich Regeneration von Estersäure statt, wobei gleichzeitig anodische Oxydationsprodukte bis zur Verbrennung gebildet wurden.

Die elektrolytischen Versuche hatten also bis dahin folgendes ergeben:

Bei der Elektrolyse des Estersalzes I mit Kaliumacetat findet keine Synthese statt; es wurde nur Regeneration von Estersäure beobachtet.

Dagegen zeigt das Estersalz II ein ganz anderes Verhalten. Durch Elektrolyse mit Kaliumacetat entsteht synthetisch o-Aethylbenzoësäure, während das Estersalz, für sich elektrolysiert, nur Estersäure liefert.

Die Estersalze der Homophtalsäure unterscheiden sich also im elektrolytischen Verhalten wesentlich vom Estersalz der Phtalsäure, welches bei der Elektrolyse mit Kaliumacetat nur Estersäure regeneriert.

Wie schon in der Einleitung angeführt wurde, sind Versuche angestellt worden, die Homophtalsäure zu hydrieren, um Säuren herzustellen, die für die Elektrosynthese besser geeignet sind als die Homophtalsäure selbst. Obgleich diese zu keinem weiteren Resultat führten, möchte ich doch über die Hydrierungsversuche einiges berichten.

Versuche zur Herstellung hydrierter Homophtalsäuren.

In der Literatur ist über hydrierte Homophtalsäuren nichts bekannt. Ich hielt mich deshalb im allgemeinen an die Mitteilungen von Astié (A. 258. 187 ff.) über die Herstellung von $\Delta_{2,6}$ Dihydrophtalsäure und Δ_2 Tetrahydrophtalsäure. Die von mir eingehaltene Arbeitsweise teile ich hier mit. Die Versuche, die zur Herstellung hydrierter Homophtalsäuren gemacht wurden, führte ich, um Material zu sparen, mit kleinen Mengen Säure aus.

10 g Homophtalsäure wurden mit 20 g kristallisierter Soda und 70 g Wasser gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung 50 g 3 %iges Natriumamalgam gegeben. Sobald dies verbraucht ist, wird mit Kohlensäure gesättigt und hierauf wieder 50 g Amalgam zugefügt. Nach dessen Verbrauch wurde wieder Kohlensäure eingeleitet. Ich verfuhr in dieser Weise weiter bis schliesslich 300 g Amalgam zugegeben waren.

Die erste Portion Amalgam war nach einem Tag verbraucht, ohne dass Wasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Die folgenden Anteile zersetzten sich viel langsamer und entwickelten Wasserstoff in grösserer Menge. Da die Lösung allmählich sehr konzentriert wurde, setzte ich, um Kristallausscheidung zu verhindern, noch 30 ccm Wasser hinzu. Nach 14 Tagen war alles Amalgam verbraucht. Einige aus der Lösung genommene Tropfen entfärbten Kaliumpermanganatlösung momentan, während Homophtalsäure diese Reaktion nicht gibt. Eine Hydrierung schien also stattgefunden zu haben.

Die Flüssigkeit, welche eine graue Trübung aufwies, wurde vom Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Zur Abscheidung der Kieselsäure liess ich über Nacht stehen und filtrierte dann ab.

Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis zur Blaufärbung von Kongopapier. Es schieden sich jedoch nur wenige Kristalle aus, sodass die Lösung ausgeäthert werden musste. Nach dem Verdampfen des Aethers auf dem Wasserbad blieb ein zäher, schwach rosa gefärbter Kristallbrei zurück, der beim Erkalten erstarrte. Die Kristalle entfärbten in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat momentan und waren in Aether schwerer löslich als in Alkohol und heissem Wasser. Von Benzol wurden sie nicht gelöst. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes sinterten sie von 100° an und schmolzen bei 170° unter Gasentwicklung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser blieb der Sm.P. bei 174°—175° konstant. Aus den Mutterlaugen gewann ich durch Ausäthern noch einen kleinen Teil Säure, die nach der Reinigung denselben Schmelzpunkt hatte. Es war demnach nur Homophtalsäure zurückgewonnen worden, die sich jedoch von der ursprünglichen Säure dadurch unterschied, dass sie in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat immer noch momentan entfärbte.

Eine Titration der Säure hatte folgendes Ergebnis:
0,1343 g Säure brauchten 14,8 ccm n/10 Kalilauge
entspr. 0,08312 g KOH.

Daraus berechnet sich für eine einbasische Säure das Molekulargewicht zu 90,74, für eine zweibasische zu 181,48, welcher Wert dem Molekulargewicht der Homophtalsäure — 180,06 — ziemlich nahe kommt. Meine Vermutung ging nun dahin, dass eine Hydrierung wohl stattgefunden hatte, die hydrierte Säure aber in der Wärme sehr unbeständig war.

Ich führte deshalb nach der gleichen Methode einen zweiten Versuch aus, wobei ich jede Erwärmung sorgfältigst vermied. Aus diesem Grund stellte ich den Kolben, in dem die Hydrierung vorgenommen wurde, während der ganzen Operation in kaltes Wasser. Zur Beschleunigung der Reaktion wendete ich statt des Umschüttelns einen Rührer an. Das Amalgam war infolgedessen schon am 9. Tage verbraucht. Zur Gewinnung der Säure verfuhr ich wie beim vorigen Versuch. Nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure ätherte ich jedoch nicht aus, sondern suchte durch Abkühlen auf 0° die Aus-

scheidung der Kristalle zu vermehren. Diese wurden hierauf durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser einmal gewaschen. Auf diese Weise erhielt ich 4 g einer weissen Säure, die in alkalischer Lösung Permanganat momentan entfärbte und die bei 173°—175° unter Gasentwicklung schmolz. Ich kristallisierte sie aus Aether um, worauf sie den konstanten Sm.P. 174°—175° hatte. Die abgesaugte Mutterlauge wurde ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung konnten durch Abdunsten des Aethers im Vacuum noch 4 g Kristalle gewonnen werden, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren der Säure aus Aether mit dem obigen übereinstimmte.

Zweifellos lag hier wieder Homophtalsäure vor. Verblüffend war indessen immer noch, dass sie in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat momentan entfärbte. Schliesslich gelang es mir durch fortgesetzte, fraktionierte Kristallisation aus Aether Kristalle vom Sm.P 174°—175° zu erhalten, die in alkalischer Lösung Permanganat nur langsam veränderten. Aus den gesammelten Mutterlaugen blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbe Schmiere in geringer Menge zurück, die keinerlei Neigung zum kristallisieren zeigte. Ihre Lösung in Soda entfärbte Kaliumpermanganatlösung momentan.

Eine Hydrierung der Homophtalsäure hatte demnach nicht stattgefunden. Als einziges neues Produkt war ein Körper entstanden, der die typische Reaktion der ungesättigten Verbindungen zeigte, dessen Menge aber zur weiteren Identifizierung nicht ausreichte. Nachdem ein Erfolg nicht erzielt wurde, führte ich noch einen Reduktionsversuch bei höherer Temperatur aus. Ich folgte dabei ebenfalls den Angaben von Astié über die Herstellung von Δ_2 Tetrahydrophtalsäure.

Zu einer Lösung von 8,5 g alkoholisch gereinigtem Kali in 50 ccm Wasser wurden unter Umschütteln 10 g Säure portionsweise gegeben. Nach dem Abfiltrieren der ungelöst gebliebenen Bestandteile wurde die Lösung durch Verdünnen mit Wasser auf 80 ccm gebracht, von welchen ich 40 ccm = 5 g Säure der Hydrierung unterwarf. Ich fügte nun 25 g Natriumamalgam hinzu und erwärmte am Rückflusskühler derart,

dass die Flüssigkeit immer im schwachen Sieden blieb. Sobald sich keine Wasserstoffentwicklung mehr zeigte, wurde wieder Amalgam hinzugefügt, bis schliesslich 150—175 g verbraucht waren. Nach achtstündigem Kochen hatte sich alles Amalgam zersetzt, worauf ich die Lösung vom Quecksilber abgoss. Einige Tropfen der Lösung entfärbten Kaliumpermanganatlösung momentan. Die feste Säure erhielt ich nach dem gleichen Verfahren wie beim vorigen Versuch durch Abkühlen der Flüssigkeit auf 0°.

Die alkalische Lösung der rein weissen Kristalle — 2,5 g — entfärbte aber Kaliumpermanganat nicht. Sie wurden durch ihren Sm. P. 174°—175° als Homophtalsäure erkannt. Aus der Mutterlauge konnten durch Extrahieren mit Aether noch 1,5 g Säure gewonnen werden, die bei 173°—175° schmolz und in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat momentan entfärbte. Nach dem fraktionierten Kristallisieren zeigte sie diese Reaktion nicht mehr, wohl aber die aus den Mutterlaugen erhaltene gelbe Schmiere. Sie glich im Aussehen dem Produkt, das beim Versuch zur Herstellung einer hydrierten Homophtalsäure durch Reduktion in der Kälte erhalten wurde. Ein günstiges Resultat blieb also auch hier aus.

Die Homophtalsäure unterscheidet sich somit wesentlich von der Phtalsäure dadurch, dass sie einer Reduktion viel schwerer zugänglich ist.

Nachdem keine der beiden Methoden zum Ziele geführt hatte, wandte ich mich wieder den Versuchen über das elektrolytische Verhalten des Estersalzes II zu. Dabei kam es mir hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob es bei der Elektrolyse auch mit anderen fettsauren Salzen synthetisch reagiert und ob dabei vielleicht die Brown-Walker'sche Synthese zu Stande kommt. Dazu schien mir das isovaleriansaure Kalium geeignet, welches bei der Elektrolyse den grossen Vorteil besitzt, dass die aus ihm gebildeten Kohlenwasserstoffe flüssig sind. Diese können unter Umständen die synthetischen Produkte vor weiterer Zersetzung schützen, indem sie dieselben sofort dem Elektrolyten entziehen, wodurch reinere Elektrolysenprodukte und vielleicht bessere Ausbeuten erhalten werden.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumisovalerianat.

Molekulares Mischungsverhältnis.

Estersalz: isovaleriansaurem Kalium wie 1 : 10.

Lösungsverhältnis.

Salzmenge: Wassermenge wie 1,39 : 1.

Elektrolyse I.

i = 2,5 Amp. Dauer 8 Stunden.

Angewendet: 20 g Estersalz
57 g Kaliumisovalerianat
58 g Wasser.

Mischungsverhältnis: 1 Mol: 5 Mole.

Ausbeute: 28 g Oel.

Elektrolyse II.

i = 2,5 Amp. Dauer 6 Stunden.

Angewendet: 10 g Estersalz
57 g Kaliumisovalerianat
48 g Wasser.

Ausbeute: 15 g Oel.

Restflüssigkeit noch nicht erschöpft.

Elektrolyse III.

i = 2,5 Amp. Dauer 8 Stunden.

Angewendet: 10 g Estersalz
57 g Kaliumisovalerianat
48 g Wasser
später Restflüssigkeit von Elektrolyse II hinzugefügt.

Ausbeute: 22,5 g Oel.

Elektrolyse IV—VII.

i = 2,5 Amp. Dauer 27 Stunden.

Angewendet: 35 g Estersalz
199,5 g Kaliumisovalerianat
168 g Wasser.

Ausbeute: 65 g Oel.

Batteriespannung: 20 Volt.

Bei der ersten Elektrolyse wurde versuchsweise das Mischungsverhältnis des Estersalzes zum Kaliumisovalerianat wie 1 Mol : 5 Molen gewählt. Nach Stromschluss machten sich bald Oeltropfen an der Oberfläche der Flüssigkeit bemerkbar, welche schliesslich von einer dicken Oelschicht bedeckt war.

In Zwischenräumen von einer halben Stunde bliess ich einen Luftstrom durch den Elektrolyten, um eine Entmischung der Lösung zu verhindern. Nach vier Stunden reagierte der Elektrolyt sauer. Er wurde im Scheidetrichter vom Oel getrennt und dann mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert, worauf ich die Elektrolyse fortsetzte.

Nach sieben Stunden bemerkte ich, dass die bis dahin hellgelbe Lösung plötzlich dunkler und schliesslich rotbraun wurde. Der Widerstand des Elektrolyten, welcher sauer war, vergrösserte sich stetig, auch liess die Gasentwicklung bedeutend nach. Eine Analyse der Gase bei diesem Zeitpunkt bestätigte die Säureregeneration. Der Elektrolyt war erschöpft. Er wurde neutralisiert und ausgeäthert. Im Ganzen erhielt ich 28 g Oel.

Die während der Elektrolyse vorgenommenen Gasanalysen hatten folgende Ergebnisse:

Stunden nach Beginn	CO_2 %	Schwere Kohlenw.-Stoffe %	O_2 %	CO %
1	84,8	13,2	0,6	—
3	84,6	13,2	0,4	—
5	86,4	11,8	0,2	—
7	70,0	2,6	21,6	4,4

Die Elektrolyse nimmt, wie aus den Gasanalysen ersichtlich ist, einen günstigen Verlauf. Der hohe Gehalt der Gase an ungesättigten Kohlenwasserstoffen rührt vom elektrolytisch entstandenen Isobutylen her, welches sich bei zunehmender Erschöpfung des Elektrolyten verringert. Lästig war das frühe Sauerwerden der Lösung, was ich bei den späteren Versuchen

durch Anwendung einer Mischung von 1 Mol Estersalz und 10 Molen Kaliumisovalerianat erfolgreich verhindern konnte.

Beim zweiten Versuch war nach 6 Stunden der Flüssigkeitsspiegel im Anodenraum so stark gesunken, dass ich die Elektrolyse unterbrechen musste. Die Restflüssigkeit wurde dann später zusammen mit der des Versuches III zu Ende elektrolysiert. Der Elektrolyt fing erst an sauer zu werden, nachdem er erschöpft war. Denn nach dem Neutralisieren entstanden bei weiterem Elektrolysieren keine öligen Produkte mehr. Die Ausbeute der beiden Versuche betrug zusammen 37,5 g Oel.

Der glatte Verlauf geht am deutlichsten aus den Werten der stündlich ausgeführten Gasanalysen hervor:

Stunden nach Beginn	CO_2 %	Schwere Kohlenw.-Stoffe %	O_2 %	CO %	Bemerkungen
1	83,0	14,4	0,4	—	
2	86,2	11,8	0,2	—	
3	85,8	11,6	0,2	—	Restflüssigkeit II zugefügt
4	83,8	13,8	0,3	—	
5	83,8	13,4	0,4	—	
6	84,4	12,8	0,4	—	
7	64,0	6,4	23,0	4,6	Elektrolyt sauer; neutralisiert
8	87,2	3,4	5,8	2,4	

Im Ganzen wurden 75 g Estersalz elektrolysiert. Die Menge des erhaltenen Oeles betrug 138,5 g. Die theoretische Ausbeute an synthetischem Ester — für Isamylbenzoësäure berechnet — wäre 67,05 g. Somit entstand eine beträchtliche Menge Nebenprodukte, die ja bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium in grosser Manigfaltigkeit auftreten; es können sich bilden: Diisobutyl, Trimethylcarbinol, Isobutylalkohol, Isobutylester der Isovaleriansäure und Isovaleriansäure.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Das saure Oel wurde mit wenig Kaliumcarbonatlösung geschüttelt und im Scheidetrichter abgehoben. Ich erhielt so 132 g neutrales Oel. Es wurde in ätherischer Lösung mit ent-

wässertem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren der Lösung vom Aether befreit. Zur Entfernung der niedrig siedenden Alkohole, des Diisobutyls und des Isobutylesters der Isovaleriansäure siedete ich diese im Vacuum bei 14 mm Druck und bis 100° ab. Es blieben 40 g eines dicken, braunen Oeles zurück. In der Vorlage hatten sich 40 g flüchtige Produkte verdichtet, in welchen nach der Verseifung als einzige Säure Isovaleriansäure nachgewiesen wurde. Das Unverseifbare untersuchte ich nicht näher.

Um über die weitere Trennung und Reinigung des Esters zu entscheiden, führte ich zuerst mit einem kleinen Teil eine Wasserdampfdestillation durch. Es ging ein schwach gelbliches Oel über. Ich gab hierauf die übrige Menge des Esters in den Kolben und destillierte weiter Da nach achtstündigem Uebertreiben das Destillat immer noch trüb und zudem sauer war, unterbrach ich die Destillation in der Annahme, dass durch den Wasserdampf eine teilweise Verseifung des Esters bewirkt wurde und die entstandene Säure mit überging.

Den Rückstand (A) der Wasserdampfdestillation bewahrte ich vorläufig im verschlossenen Kolben auf. Das Destillat wurde neutralisiert und der Ester (B) durch Ausäthern von der Salzlösung (C) getrennt.

Der in einer Menge von 8 g erhaltene Ester (B) wurde 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit überschüssigem 10%igen, alkoholischen Kali erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte nach der Verseifung den an Jasmin erinnernden Geruch des Isobutylalkohols. Durch Abdampfen der Alkohole im Kohlensäurestrom und Ausäthern des in wenig Wasser gelösten Rückstandes erhielt ich 1 g Unverseiftes zurück. In der wässerigen Lösung entstand nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine milchige Trübung, die sich beim Stehen zu einem dunkelgelben Oel verdichtete. Es wurde mit Aether extrahiert und von diesem durch Abdampfen wieder befreit, wobei es in einer Menge von 6 g zurückblieb. Der unangenehme, stechende Geruch liess auf Isovaleriansäure schliessen. Zur weiteren Reinigung von den ihr beigemengten Harzen wurde die Säure mit Wasserdampf destilliert, wodurch sie fast quan-

titativ als schwach gelbgefärbtes Oel überging. Im Destillationskolben blieben nur schwarzbraune Flocken in geringer Menge zurück. Die ausgeätherte und mit Chlorcalcium getrocknete Säure destillierte bei gewöhnlichem Druck zwischen 173°—175° fast vollständig über, weshalb sie als Isovaleriansäure angesprochen werden muss. Der mit Wasserdampf übergegangene Ester identifiziert sich demnach als Isobutylester der Isovaleriansäure, welcher beim Absieden der elektrolytischen Nebenprodukte im Vacuum nicht vollständig übergegangen war.

Das neutralisierte, ausgeätherte Destillat (C), welches die flüchtigen Säuren der durch Wasserdampf verseiften Ester enthielt, wurde zur Trockne verdampft. Es blieb ein gelber, zäher Kristallbrei zurück, den ich nach dem Lösen in wenig Wasser mit Schwefelsäure ansäuerte. Die entstandene milchige Trübung setzte sich ölig ab und wurde durch Extrahieren mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 8 g gelbes Oel, das nach Isovaleriansäure roch. Nach längerem Stehen schieden sich Kristalle aus, die bei 115°—118° und nach dem Umkristallisieren aus Aether bei 125°—127° unter Gasentwicklung schmolzen. Zur Entfernung der Isovaleriansäure stellte ich das Oel längere Zeit in einen mit gebranntem Kalk gefüllten Exsiccator. Nachdem der Geruch der Isovaleriansäure verschwunden war, fanden sich noch 4 g Kristalle in der Kristallisierschale vor.

Die Untersuchung des erhaltenen Körpers wurde vorläufig zurückgestellt, da anzunehmen war, dass Anteile desselben auch in dem Rückstand (A) der Wasserdampfdestillation enthalten sein könnten. Es wurde daher zuerst dieser Rückstand weiter verarbeitet.

Er bestand wie schon angegeben aus einem dicken, dunklen Oel und einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Diesem Gemisch wurde zur Neutralisation Natronlauge zugefügt und das nicht angegriffene Oel ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb dasselbe in einer Menge von 15 g zurück. Die wässerige Lösung dampfte ich ein und isolierte aus dem Trockenrückstand durch Ansäuren mit Schwefelsäure, Ausäthern

und Abdampfen des Aethers 4 g einer öligen Säure, die den Geruch der Isovaleriansäure besass und nicht kristallisierte. Als sie nochmals in Aether gelöst und die Lösung zum Verdunsten des Aethers hingestellt wurde, fanden sich an den Wandungen des Gefässes nadelförmige Kristalle vor, während am Boden ein Oel sich abgeschieden hatte. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 177^0—179^0 und erhöhte sich nach dem Umkristallisieren aus Aether auf 182^0—183^0. Beim Schmelzen trat Gasentwicklung ein. Der Körper unterschied sich durch den Schmelzpunkt von der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure um 56^0.

Durch diese Voruntersuchung war mithin festgestellt, dass durch Wasserdampfdestillation, infolge der eintretenden Verseifung, aus dem elektrolytischen Ester ausser Isovaleriansäure noch eine flüchtige Säure mit dem rohen Sm. P. 125^0—127^0 und eine nicht flüchtige Säure mit dem Sm. P. 182^0—183^0 entstanden war.

Nun wurde auch der unverändert gebliebene Anteil des elektrolytischen Esters verarbeitet und mit überschüssiger 10%iger, alkoholischer Kalilauge 5 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Entfernen des Alkohols und einer geringen Menge unverseift gebliebener harziger Körper versetzte ich die wässerige Lösung der Salze mit Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier, wobei sich ein dunkles Oel und braune Harze ausschieden.

Das ganze Gemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging ein milchiges Destillat über, auf dem sich allmählich kleine, hellgelbe Oeltröpfchen bildeten. Nachdem keine saueren Anteile mehr überdestillierten, neutralisierte ich das erhaltene Destillat mit Natronlauge und konzentrierte die Lösung durch Eindampfen. Dann versetzte ich mit Schwefelsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier und extrahierte die ölig ausgefallene Säure mit Aether. Beim Verdunsten desselben schieden sich weisse, dichte Kristalle aus, die bei 123^0—125^0 unter Gasentwicklung schmolzen. Sie glichen im Aussehen ganz denen, die aus dem wässerigen Destillat (C) erhalten worden waren und hatten annähernd denselben Schmelz-

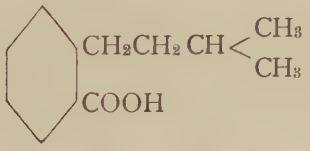
punkt. Die hier erhaltene geringe Menge von 2 g Säure besagt, dass die Hauptmenge des Esters schon durch die frühere Wasserdampfdestillation, bei welcher 4 g Säure gewonnen wurden, verseift worden war. Die beiden gleichschmelzenden Produkte wurden vereinigt und gemeinsam weiter behandelt. Nach mehrmaligem kristallisieren aus Aether blieb der Schmelzpunkt bei 128^0—129^0 konstant.

Aus heissem Wasser liess sich die Säure sehr leicht umkristallisieren und in Form schöner, glänzender Nadeln erhalten, die aber merkwürdigerweise bei 73^0 schmolzen, ohne dass dabei Gasentwicklung eintrat. Wurden diese Kristalle wieder aus Aether umkristallisiert, so behielten sie den niedrigen Schmelzpunkt bei.

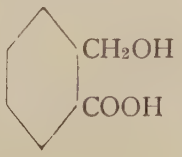
Die aus Aether vom Sm. P. 128^0—129^0 erhaltene Säure wurde zur Ermittlung des Aequivalentgewichtes in 50 %igem Alkohol gelöst und mit n/10 Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert.

0,3190 g brauchten 21,0 ccm n/10 Kalilauge, entspr. 0,11783 g KOH. Darnach beträgt das Aequivalentgewicht 151,9.

Das Molekulargewicht der erwarteten o-Isamylbenzoësäure



ist 192,13, sodass diese Säure hier nicht vorliegen konnte. Da die erhaltene Säure sicherlich aus der Homophtalsäure entstanden sein muss und in Form ihres Esters bei der Elektrolyse gebildet wurde, so konnte sie nur durch einen andern nicht synthetischen aber doch einfachen Vorgang gebildet worden sein. Es kommt eigentlich nur ein der Methylalkoholbildung analoger Prozess in Betracht und es war daher möglich, dass eine Oxysäure von der Formel



o-Oxymethylbenzoësäure vorlag. In der Tat stimmt auch das durch Titration ermittelte Molekulargewicht mit dem dieser Oxysäure überein.

Aus der Literatur (Beilstein II. 1556) ist zu ersehen, dass diese Säure beim Kristallisieren aus heissem Wasser in Form ihres Anhydrides, Phtalid, gewonnen wird, welches bei 73° schmilzt. Da das vorliegende Produkt das vollkommen gleiche Verhalten zeigt, so dürfte damit die Identität dieser Säure mit der Oxysäure vollkommen erwiesen sein.

Hjelt (B. 25. 524.) gibt allerdings den Schmelzpunkt dieser Säure zu 120° an, doch lässt sich nach seinen Angaben vermuten, dass er ein Gemisch der Säure mit ihrem Anhydrid in Händen hatte.

Um vollständige Klarheit zu gewinnen, führte ich von der Säure mit dem Sm.P. 128°—129° eine Elementaranalyse aus, welche wie erwartet vollkommen stimmende Werte mit den für Oxymethylbenzoësäure berechneten ergab.

0,2264 g Substanz ergaben 0,1100 g H_2O und 0,5256 g CO_2

gefunden: H=5,44%; C=63,32%

berechnet für Oxymethylbenzoësäure: H=5,30%; C=63,13%.

Die Entstehung der Oxysäure ist hier im Sinne der Hofer-Moest'schen Reaktion zu Stande gekommen nach der Gleichung:

Der bei der Verarbeitung des dunklen Oeles nach der Verseifung, Ansäuern mit Schwefelsäure und Wasserdampfdestillation sich ergebende Rückstand wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Entfernung der Harze filtriert. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich ein brauner, flockiger Niederschlag von harziger Beschaffenheit aus. Ich extrahierte mehrmals mit Aether, wobei ein Teil der Harze ungelöst blieb. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine geringe Menge einer zähen, schwarzbraun gefärbten Masse zurück, deren

Reinigung ich nach verchiedenen Methoden durchzuführen versuchte. Ein Teil wurde im Reagenzrohr in möglichst wenig Benzol gelöst und eine fraktionierte Fällung mit Benzin vorgenommen. Beim ersten Zusatz einer kleinen Menge Benzin trübte sich die Lösung und nach einigem Schütteln schieden sich dunkelbraune Harze ab, von welchen die Lösung abgegossen wurde. Mit der klaren Lösung wurde die gleiche Operation einige Male wiederholt und dadurch weitere Mengen harzartiger Substanzen ausgefällt. Die schliesslich bleibende und ziemlich hell gewordene Benzol-Benzinlösung wurde auf einem Uhrglas verdunsten gelassen. Aber auch jetzt blieben nur einige harzige Flocken zurück und selbst unter dem Mikroskop konnten keine Kristalle gefunden werden.

Ich versuchte deshalb die Harze auf andere Weise zu entfernen. Die Teilfällungen löste ich zusammen mit der Hauptmenge der Harze in Natronlauge, sättigte zur Entfernung von überschüssigem Aetznatron mit Kohlensäure, filtrierte und dampfte zur Trockne ein. Die zurückgebliebene, dunkle Salzmasse wurde mit Aceton digeriert. Jedoch wurden durch das Aceton die Harze nur in sehr geringer Menge entfernt.

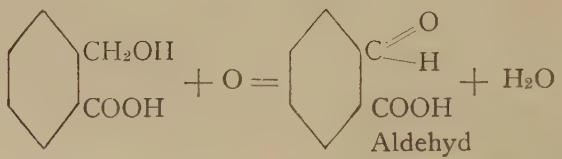
Hierauf behandelte ich die Salze mit Alkohol, in dem die harzigen Bestandteile leicht löslich waren. Nach zweimaligem Extrahieren blieb eine fast rein weisse Salzmasse zurück. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers erhielt ich eine geringe Menge Kristalle, die einen bräunlichen Anflug hatten. Sie schmolzen bei 170°—174° unter Gasentwicklung und glichen im Aussehen den aus der Lösung (A) früher erhaltenen. Sie wurden mit diesen vereinigt, in das Kalisalz übergeführt und nochmals mit Alkohol behandelt. Die wiedergewonnene Säure hatte jedoch den braunen Anflug beibehalten, der auch bei wiederholtem fraktionierten Kristallisieren aus Aether nicht beseitigt werden konnte. Der Schmelzpunkt des Körpers blieb bei 182°—183° konstant.

Zur Ermittlung des Aequivalentgewichtes wurde er in üblicher Weise mit n/10 Kalilauge titriert.

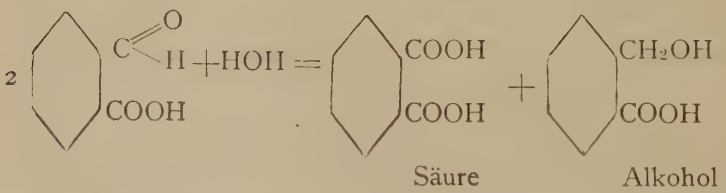
0,2254 g brauchten 24,8 ccm n/10 Kalilauge entspr. 0,13915 g KOH.

Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht einer einbasischen Säure zu 90,89, einer zweibasischen zu 181,78, welcher Wert dem Molekulargewicht der Homophtalsäure mit 180,06 sehr nahe kommt. Dagegen spricht jedoch der Sm. P. 182°—183°, der, obgleich die Säure nicht ganz rein war, um 8° über dem der Homophtalsäure liegt. Ferner stellte sich heraus, dass der Körper in mikroskopischen Nadeln unzersetzt sublimierte, was für die Homophtalsäure nicht zutrifft.

Demnach musste eine andere zweibasische Säure vorliegen und es war sehr wahrscheinlich, dass die vorhandene Säure Phtalsäure sein konnte, deren Entstehung aus der Oxymethylbenzoësäure durch Oxydation nach folgender Gleichung leicht erklärlich ist:



Es entstand so zuerst Aldehyd, welcher durch Behandeln mit alkoholischem Kali in der Wärme in Alkohol und Säure gespalten wurde:



Der für Phtalsäure zu hohe Wert der Titration konnte durch die Verunreinigungen bedingt sein.

Nach diesen Erwägungen versuchte ich den Körper mit Acetylchlorid in das Anhydrid überzuführen, da auf diese Weise schon durch den Schmelzpunkt eine einfache Identifizierung möglich ist. Das Phtalsäureanhydrid schmilzt bei 128°, wogegen der Schmelzpunkt des Anhydrides der Homophtalsäure bei 140°—141° liegt.

Durch Eindampfen der titrierten Lösung zur Trockene und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Säure wieder in

Freiheit gesetzt. Ich extrahierte sie mit Aether und dampfte diesen ab. Die trockenen Kristalle übergoss ich mit Acetylchlorid und erwärmte auf dem Wasserbad gelinde, worauf alles in Lösung ging. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich beim langsamen Verdunsten an den Wänden des Gefässes nadelförmige Kristalle aus, welche rein weiss waren. Die Mutterlauge wurde abgegossen; aus ihr erhielt ich dieselben, aber durch geringe Harzmengen etwas verunreinigten Kristalle. Die beiden Kristallfraktionen wurden zur Entfernung des Acetylchlorids vorsichtig mit absolutem Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkr der Fraktion I lag bei 127^0—128^0; Fraktion II sinterte von 80^0 an und war bei 125^0 geschmolzen.

Damit ist die Anwesenheit von Phtalsäure erwiesen.

Die nach der Brown-Walker'schen Synthese noch erwartete Dibenzyl-o-dicarbonsäure war also auch hier nicht entstanden.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Arbeit ergibt in Kürze folgendes: Das Estersalz I der Homophtalsäure verhält sich im Gemisch mit Kaliumacetat und für sich elektrolysiert, wie die Esterkaliumsalze rein aromatischer Säuren; d. h. es findet nur Regeneration von Estersäure statt.

Die Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat liefert den erwarteten Ester der Aethylbenzoësäure. Dagegen tritt die Brown-Walker'sche Synthese nicht ein.

Ein anderes Verhalten zeigt das Esterkaliumsalz II bei der Elektrolyse mit Kaliumisovalerianat. Sie verläuft primär im Sinne der Hofer-Moest'schen Reaktion unter Bildung eines aromatischen Alkohols und sekundär durch Oxydation desselben zu Aldehyd oder Säure.

Lebenslauf.

Ich Rudolf Otto Kurz wurde am 23. Juni 1887 als Sohn des Rebgutbesitzers Hermann Kurz in Müllheim in Baden geboren.

Ich besuchte die Realschule in Müllheim, später die Oberrealschule in Freiburg i. Brsg. Im Juli 1905 erwarb ich das Reifezeugnis. Vom 1. September 1905 bis 1. Februar 1906 war ich in der Maschinenfabrik »Gritzner« A.-G. in Durlach i. B. praktisch tätig. Zu Beginn des Sommersemesters 1906 bezog ich die K. Technische Hochschule in Hannover, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Die Diplom-Hauptprüfung bestand ich im November 1910. Alsdann übersiedelte ich nach München, wo ich im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule die vorliegenden Untersuchungen begann und im Juli 1912 abschloss. Vom 1. Oktober 1912 bis 30. September 1913 genügte ich in München meiner Militärpflicht. Die mündliche Doktor-Prüfung legte ich am 22. Dezember 1913 ab.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1—8
Experimenteller Teil	9—51
Phtalonsäure aus Naphtalin	9
Homophtalsäure aus Phtalonsäure	11
Esterkaliumsalz I der Homophtalsäure	12
Esterkaliumsalz II der Homophtalsäure	14
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I mit Kaliumacetat	15
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat, Vorversuch	17
Darstellung des Esterkaliumsalzes II im Grossen	18
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat, Hauptversuch	29
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II für sich	34
Versuche zur Herstellung hydrierter Homophtalsäuren	37
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumisovalerianat	41
Zusammenfassung der Resultate	51